Л. З. СОБОРОВСКИЙ и Г. Ю. ЭПШТЕЙН

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ БОЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

(Глава „Дымообразующие вещества“ написана Н. И. МОКЕЕВЫМ)

Допущено ГУУЗ НКОП
в качестве учебного пособия
для химико-технологических ВТУЗ'ов НКОП
и спецфаков химических ВТУЗ'ов

НКОП СССР

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
МОСКВА 1938 ЛЕНИНГРАД

Ответств. редактор *Д. А. Катренко* Техн. редактор *А. А. Базанова*

Сдано в набор 4/VIII 1938 г. Подписано к печ. 8/XII 1938 г. Издат. № 38. Автор. дог. № 344 Инд. X 30-5-2. Тираж 10.000. Кол. печ. лист 35³/₄. Учетно-авт. лист. 43. Формат бум. 60×92/₁₆ Уполн. Главл. Б-55693. Заказ № 157

Киевская типография Оборонгиза. Крещатик, 42.

ОТ АВТОРОВ

В этой книге собраны и критически обработаны материалы мировой химической литературы по химии и технологии боевых химических веществ.

Читателю этой книги надо иметь в виду, что детальные производственные рецепты и технологические схемы производства БХВ являются строжайшим секретом лабораторий и промышленности капиталистических стран. Поэтому содержащиеся в книге описания технологических процессов, естественно, страдают известной неполнотой и, возможно, не всегда отражают действительное состояние производства того или иного БХВ в данный момент.

Учитывая, однако, то обстоятельство, что при составлении книги были использованы по оригинальным источникам буквально все материалы, появившиеся в этой области в литературе вплоть до самого последнего времени, — можно рассчитывать, что книга все же правильно намечает тенденции развития производства отдельных БХВ и что содержащиеся в книге материалы в значительной своей части отражают современное состояние этого вопроса.

По указанной выше причине в книге отсутствует также изложение специальных мероприятий по технике безопасности производства отдельных БХВ. Эти вопросы являются предметом специальных производственных инструкций и наставлений по технике безопасности и в литературе совершенно не освещены.

Считаем необходимым обратить внимание читателя еще на следующие моменты:

1. В главе 1 указывается, что в последние годы в химической литературе появилось немало публикаций по вопросам синтеза некоторых новых отравляющих веществ. Однако, исходя из того, что в этих публикациях имеются лишь самые поверхностные указания о характере и степени их токсического действия, совершенно отсутствуют какие-либо данные по технологии этих веществ и методам их боевого применения, мы не сочли необходимым включить в эту книгу описание подобных соединений. Мы ограничились здесь рассмотрением лишь тех веществ, которые уже завоевали себе прочное место как боевые химические вещества. Мы просим, однако, не рассматривать это обстоятельство как своего рода недооценку значения новых ОВ и новых форм их применения и считаем своей обязанностью еще раз предупредить читателя о той опасности, которую представляет появление на полях сражений новых, неизвестных ранее боевых ОВ.

2. В книге подробно рассматриваются лишь вопросы химии и технологии БХВ. Вопросы боевого применения, в особенности вопросы, связанные с материальной частью химического вооружения, т. е. с машинами, аппаратами и боевыми оболочками для БХВ, представляют самостоятельную область и в данной книге специально не рассматриваются. О методах боевого применения приводятся лишь некоторые общие указания при характеристике отдельных БХВ. Кроме того, книга содержит специальную главу (см. гл. 2), посвященную рассмотрению важнейших физико-химических явлений, связанных с боевым применением БХВ. В равной мере вопросы дегазации, а также химии и технологии дегазирующих веществ выросли в самостоятельную область и могут быть рассмотрены в отдельном издании.

3. В книге довольно широко освещены материалы по химии и технологии БХВ. Однако, являясь не монографией, а учебным пособием, книга охватывает лишь наиболее существенные вопросы, а отнюдь не все, что в этой области известно. Более углубленное рассмотрение отдельных вопросов или менее существенные разделы выделены в книге мелким шрифтом. Эти разделы могут быть некоторыми читателями опущены, причем общая связь изложения этим не будет нарушена.

4. Отдельные главы книги охватывают по существу описание отдельных представителей БХВ или групп БХВ, родственных по своей химической природе, например, группа мышьяксодержащих БХВ и т. п. Исключением является глава 5 — «Группа лакриматоров», объединяющая группу БХВ, совершенно различных по своей химической природе.

В данном случае вещества объединены по признаку своего физиологического действия в целях сравнительной оценки этой группы веществ. Вообще же говоря, каждое БХВ рассматривается нами не изолированно, а как представитель определенного класса химических соединений, причем в конце каждой главы приводится краткая характеристика некоторых гомологов и аналогов этого ряда.

Работа между авторами была распределена следующим образом: главы 1, 4 и 5 и параграфы 1, 2, 3 главы 2-й написаны Л. З. Соборовским; главы 3, 6 и 7 написаны Г. Ю. Эпштейном; глава 8 написана Н. И. Мокеевым; параграфы 4, 5, 6, 7, 8 и 9 главы 2-й написаны Д. С. Лаврухиным. Чертежи выполнены В. Ф. Никитиным.

Выполненная работа является первым опытом по обобщению материалов по химии и технологии БХВ в таком объеме и не лишена, конечно, ряда недочетов. Авторы будут весьма признательны читателям, которые своими указаниями помогут эти недостатки исправить.

Июль 1938 г.

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

Химическое оружие, занимающее в настоящее время весьма видное место среди других технических средств ведения войны, появилось впервые в широком масштабе на полях сражений во время минувшей империалистической войны 1914—18 гг. Это новое оружие, примененное вначале германской армией, произвело на первых порах огромные опустошения в рядах противника и этим самым сразу выдвинулось в качестве важного боевого фактора, использованного затем всеми воевавшими странами. Достаточно указать, что в результате первой германской газовой атаки (хлором) на французском фронте 22 апреля 1915 г. было выведено из строя свыше 15 000 человек в виде газоотравленных, из которых 5000 человек умерли. Не менее опустошительными оказались и некоторые последующие операции с применением химических средств.

После того как воюющие стороны лучше ознакомились с этим новым видом оружия и снабдили свои армии соответствующими средствами защиты, химическое оружие стало несколько менее губительным, но все же оставалось, и следует сказать — остается и по сей день, весьма серьезным фактором на полях сражений. Кроме этого, следует учесть, что современная авиация дает возможность применять химические средства не только в непосредственной полосе фронта, но и в глубоком тылу противника.

Эффективность использования химического оружия во время империалистической войны наглядно иллюстрируется некоторыми статистическими данными, приведенными в книге американского военного химика Прентисса [1]. Он дает сопоставление между количеством примененных отравляющих веществ и числом зарегистрированных поражений, приведенное в табл. 1 (стр. 6).

Расход бризантных взрывчатых веществ по данным этого же автора составлял 500 англофунтов на 1 поражение. Еще более резкую картину дает сопоставление числа выстрелов, приходящихся на 1 поражение, в случае применения снарядов, снаряженных ипритом и одними взрывчатыми веществами:

Расход	ипритных снарядов 9 млн. шт.	—	число поражений	400 000
»	снарядов с ВВ 50 000 млн. шт.	—	» »	10 000 000

Таким образом одно поражение приходится на 22,5 ипритного снаряда и на 5000 снарядов с взрывчатыми веществами.

Приведенные сопоставления требуют, конечно, критической оценки, и в первую очередь это относится к самому понятию «поражение» и к сравнению количества

---

[1] A. Prentiss, Chemicals in War, New York, 1937.

поражений от ОВ и от артиллерийских средств. Однако эти сопоставления свидетельствуют о достаточно высокой эффективности химического оружия.

Изучение опыта войн, имевших место уже после 1914—18 гг., убеждает нас в том, что капиталистические армии, несмотря на существующие международные протоколы и конвенции, не отказались и не откажутся от применения химического оружия. Об этом свидетельствует хотя бы то, что итальянский фашизм широко использовал химические средства в своем нападении на беззащитный народ Абиссинии. Объединенные силы итальянского и германского фашизма в Испании и военно-фашистской Японии в Китае также прибегают к химическому оружию. Это видно и из того, что все капиталистические государства, и в первую очередь фашистские, усиленно готовятся к химической войне, изыскивая все новые боевые химические вещества и все новые формы их боевого применения.

Таблица 1

Наименование ОВ	Количество ОВ в тоннах	Число поражений[1]	Количество ОВ в англофунтах на 1 поражение
Лакриматоры	6000	0	—
ОВ, поражающие органы дыхания	100500	876853	230
Кожно-нарывные . . .	12000	400000	60
Чихательные	6500	20000	650
	125000	1296853	192

Применение химических веществ в качестве боевого средства отнюдь нельзя рассматривать как факт случайный или неожиданный; появление этого нового вида оружия было подготовлено всем предыдущим ходом развития экономики, военной техники и в частности химической промышленности капиталистических стран.

Известно, что уровень производительных сил и техники той или иной эпохи находит свое непосредственное отражение в техническом оснащении армий этой эпохи. Совершенствование огнестрельного оружия и появление современной артиллерии являются прямым результатом мощного развития металлургии и машиностроения, выдвинувшихся в качестве ведущих отраслей промышленности на протяжении XIX века. Равным образом боевое использование авиации как мощного оперативного фактора стало возможным лишь на основе исключительного развития моторо- и машиностроения за последние 20—25 лет.

[1] Понятие «поражение» (в оригинале — causality) следует понимать не в смысле уничтожения живой силы, а как убыль из строя на данный момент.

Химия и химическая технология издавна связаны с военным делом по линии изготовления взрывчатых веществ. Применение современных мощных ВВ, появление которых стало возможным на основе широкого использования достижений как теоретической химии, так и химической технологии, оказало немалое влияние на развитие и совершенствование артиллерийских средств.

Издавна было также известно, что химия имеет в своем арсенале немало веществ, способных путем непосредственного воздействия на организм оказывать поражающее действие (например, ядовитые свойства хлора, фосгена, синильной кислоты и др.). Однако широкое использование химических веществ в качестве боевого средства стало возможным лишь на известном уровне развития химической промышленности и военной техники.

К началу империалистической войны 1914—18 гг. химическая промышленность капиталистических стран находилась уже на столь высоком уровне, что применение в качестве боевого средства химических веществ, могущих быть изготовленными этой промышленностью, напрашивалось само собой.

С этой точки зрения не является неожиданным также и то, что инициатором в использовании химического оружия оказалась Германия, так как последняя к моменту империалистической войны имела наиболее высоко организованную химическую промышленность. Достаточно указать, что анилокрасочная промышленность Германии в 1913 году выбрасывала на рынок около 125 000 *т* различных продуктов.

Производство хлора — первого боевого отравляющего вещества, появившегося на полях сражений во время империалистической войны и являющегося важным исходным продуктом для получения других более мощных ОВ, — было достаточно хорошо налажено еще задолго до войны. Это в известной мере относится и к производству фосгена, который использовался в некоторых количествах в мирной химической промышленности (производство красителей, фармацевтических препаратов).

Под этим углом зрения представляются совершенно неубедительными попытки некоторых буржуазных деятелей найти виновников применения химического оружия обязательно в лагере противника. И уже совершенно лицемерными и циничными являются попытки некоторых фашистских литераторов затуманивать этот вопрос всяческими ссылками на «гуманность» химического оружия.

Все это является не чем иным, как маскировкой, имеющей целью затруднить трудящимся массам распознать истинного виновника его бедствий. Для нас совершенно ясно, что подлинным виновником появления и применения нового страшного оружия, как и виновником империалистических войн вообще, является существование разлагающейся капиталистической системы, использующей всякий технический и научный прогресс в первую очередь для истребления человека человеком.

Совершенно очевидно, что наша страна — страна социализма — должна быть всегда готова отразить все попытки капиталистических стран использовать против советского народа военную химию.

1. СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ КАПИТАЛИСТИЧЕСКИХ СТРАН — МОЩНАЯ БАЗА ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ

Ранее уже было указано, что одним из важнейших условий, вызвавших появление химического оружия, являлось интенсивное развитие химической промышленности. Это позволило выбросить на поля сражений довольно значительные количества БХВ.

О масштабах производства и применения ОВ во время войны 1914—18 гг. дает представление следующая сводка (см. табл. 2 и 3).

Таблица 2

Производство ОВ в период мировой войны 1914—18 гг. (в тоннах)

(См. Hanslian, Chem. Krieg, 3-е изд.,1937).

Наименование ОВ	Германия	Франция	США
Фосген	11000	15800	1460
Дифосген	15600	—	—
Хлорпикрин	4100	493	2500
Иприт	9000	1967	640
Этилдихлорарсин	1100	—	—
Дифенилхлорарсин	3000	—	—
Различн. лакриматоры	1570	426	—
Бромацетон	—	481	—
Бромбензилцианид	—	—	5
Прочие ОВ	1420	—	—
Венсенит[2]	—	4160	—
	46790	23327	4605
Хлор	70000	24000	2453
Всего	116790 *т*	47327 *т*	7058 *т*

Приведенные цифры показывают, что общее количество ОВ, изготовленных и примененных во время минувшей мировой войны, составляет около 150—200 тыс. тонн [3]. При этом следует иметь в виду, что производственные мощности по ОВ резко возросли лишь к самому концу войны. Например, мощность трех установок по производству иприта в США (Эджвуд, Гэстинг-Гудзон, Буффало) к концу 1918 г. была доведена до 155 тонн иприта в сутки.

Эти масштабы и ассортимент применявшихся веществ отвечали уровню развития химической промышленности капиталистических стран к 1913—14 гг.

[1] К концу войны производственные возможности США по иприту значительно возросли.

[2] Венсенит — боевая смесь на основе синильной кислоты (о составе этой смеси см. главу о синильной кислоте).

[3] В эти подсчеты не входит производство средств маскирующего дымообразования, которые также применялись в значительных количествах.

Совершенно иную картину потенциальных возможностей в области производства БХВ являет собой современная химическая промышленность капиталистических стран. За время, отделяющее нас от войны 1914—18 гг., в этой промышленности произошли значительные количественные и качественные сдвиги. Химическая промышленность капиталистических стран благодаря военной ситуации продолжала усиленно развиваться даже в годы острого экономического кризиса. Продукция химической промышленности к настоящему времени выросла примерно в 3 раза против 1913 г., а по некоторым странам (например, в Японии) — в 5—6 раз.

Таблица 3

Количество ОВ, изготовленных во время империалистической войны (в тоннах)

(По данным A. Prentiss, Chemicals in War, New York, стр. 661, 1937).

Страны	Лакриматоры	Ядовито-удушающие[1]	Кожно-нарывные	Чихательные	Всего
Германия	2900	48000	10000	7200	68100
Франция	800	34000	2140	15	36955
Англия	1800	23335	500	100	25735
США	5	5500	710	—	6215
Австрия	245	5000	—	—	5245
Италия	100	4000	—	—	4100
Россия (царская)	150	3500	—	—	3650
	6000 *т*	123335 *т*	13350 *т*	7315 *т*	150000 *т*
Остались неиспользованными	0	22835	1350	815	25000

Особое значение приобретают качественные изменения, происшедшие за последние годы в химической промышленности. Эти качественные сдвиги в самых кратких чертах могут быть охарактеризованы следующими моментами. За этот период выросла мощная промышленность производства синтетического аммиака, азотной кислоты и нитратов, почти отсутствовавшая в 1913—14 гг. Приобрела колоссальное значение химическая переработка нефти и получаемых при этом отходов (различные виды крекинга нефти и переработка крекинг-газов). Появилась и растет из года в год новая промышленность пластических масс, получающих все возрастающее применение в различных областях хозяйства. Производство различных синтетических органических растворителей выросло в мощную отрасль химической промышленности. Гигантски выросло производство искусственного волокна, находившееся в 1913—14 гг. в зачаточном состоянии. На базе использования ацетилена возникли и успешно развиваются многие производства, например, производство синтетической уксусной кислоты, ацетальдегида, некоторых раство-

[1] В оригинале — lunginjurants.

рителей и т. п. Осуществляется в промышленном масштабе синтез метанола и получение различных видов синтетического топлива. Возникли и успешно развиваются производства многих новых химикалий, потребляемых различными отраслями промышленности (фото- и кинопромышленность, производство резиновых изделий, лако-красочная промышленность и т. п.).

В результате этих сдвигов многие вещества, являвшиеся еще не так давно сравнительно редкими химическими препаратами, оказываются в настоящее время широко доступными промышленными продуктами (например, окись этилена, этаноламины и многие другие).

Изменения, происшедшие в химической промышленности, могут быть наглядно проиллюстрированы на следующем примере. Еще не так давно необходимый для различных промышленных целей этилен получался почти исключительно из этилового спирта путем каталитической дегидратации последнего, а этиловый спирт, в свою очередь, добывался путем сбраживания различных крахмалсодержащих веществ. В настоящее же время американская промышленность производит для технических нужд значительные количества этилового спирта гидратацией этилена, выделяемого из газов крекинга нефти.

Многие из приведенных выше отраслей современной химической промышленности тесно переплетаются с производством боевых химических веществ. Так, например, ацетилен, ставший источником целого ряда новых производств, является в то же самое время исходным материалом для получения одного из важных ОВ — люизита. Промышленность крекинга нефти является богатейшим источником этилена, потребного для изготовления другого важнейшего ОВ — иприта.

Тесная связь между производством БХВ и мирной химической промышленностью сказывается также в стремлении использовать ОВ или промежуточные продукты их производства в различных областях хозяйства. В качестве примера можно указать на многочисленные патенты, предлагающие использовать продукты реакции фосгена и аммиака (смесь мочевины и хлористого аммония) в качестве искусственного удобрения или в промышленности пластических масс для производства ценных смол из мочевины. Сюда же относятся многочисленные патенты по использованию синильной кислоты, цианидов, хлорциана и др. (см. соответствующие главы).

Многие новые отрасли так называемой мирной химической промышленности возникли и развились под непосредственным воздействием военной химии. Производство этиленгликоля и различных эфиров этиленгликоля, достигшее в последние годы значительных размеров (в Америке — свыше 100 000 тонн в год), несомненно, возникло в связи с развитием производства иприта.

Все сказанное выше приводит нас к выводу, что *современная химическая промышленность капиталистических стран является неизмеримо более мощной базой военной химии, чем промышленность эпохи 1913—14 гг.* И если объем и масштабы применения БХВ тогда исчислялись десятками тысяч тонн, то в будущей войне возможный масштаб применения таких веществ следует оценивать цифрами, по меньшей мере, порядка многих сотен тысяч тонн.

2. СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ ПРОИЗВОДСТВА ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Одним из важнейших условий, обеспечивающих массовость изготовления и применения БХВ, является наличие необходимых сырьевых источников. Ниже мы на нескольких примерах покажем динамику роста сырьевой базы для некоторых ОВ.

Как известно, хлор является одним из важнейших исходных материалов в производстве ОВ. Хлор требуется для производства большинства БХВ, например, для изготовления иприта, фосгена, дифосгена, хлорпикрина, хлорацетофенона и др. Хлор требуется также в значительных количествах для производства так называемых дегазирующих веществ (хлорной извести и гипохлоритов), имеющих большое значение в военно-химическом деле. Поэтому без преувеличения можно сказать, что мощности по хлору в значительной мере определяют производственные мощности по БХВ. Мировое производство хлора в настоящее время достигает 1 млн. тонн в год. В табл. 4 приводим данные по некоторым странам.

Таблица 4

Производство хлора в главнейших капиталистических странах за 1935 год (в тоннах)

США	350000
Англия	85000
Франция	85000
Германия	125000
Италия	48000
Япония	170000
Польша	5000
Всего	868000

Для производства одного из важнейших БХВ — иприта — кроме хлора требуются еще этилен и элементарная сера (производство иприта по Левинштейну) или сернистый натр (получение иприта по Мейеру).

Сырьевые возможности отдельных стран по этим исходным материалам можно видеть из нижеследующих таблиц.

Таблица 5

Мировая добыча элементарной серы (в тоннах)

Страны	В 1913 г.[1]	В 1929 г.[1]	В 1936 г.[2]
США	491080	2362389	2000000
Италия	386000	323000	330000
Япония	59500	58718	100000
Испания	7500	10000	—
Чили	7000	16000	—
Греция	1126	—	—
Франция	659	—	—
Германия	205	—	—

[1] Менковский, Технология серы, ч. 1, 1932.

[2] Chem. Ind., *37*, 5, 115; *37*, 7, 163; данные по Японии относятся к 1933 г.

Приведенные данные относятся к производству серы из самородной серы и не учитывают добычу элементарной серы из различных промышленных газов (например, из газов обжиговых печей, из коксовых газов).

По производству сернистого натрия подробных статистических данных не имеется. Приводим здесь цифры производства его в США (Chem. Ind., 1930):

в 1921 г. — 24 682 *т*
» 1927 » — 46 494 »

Ранее мы уже указывали, что богатым источником этилена являются газы крекинга нефти. Ниже приводим некоторые данные по крекингу нефти в США, которые характеризуют этот источник с количественной стороны.

Таблица 6

Производство крекинг-бензина в процентах от общего производства бензина в США

1914 г.	18,0
1922 »	29,6
1925 »	34,9
1927 »	40,0
1930 »	43,0

Непрерывный рост производства крекинг-бензинов в США в процентах от общего производства бензина виден из табл. 6.

Американская промышленность крекинга нефти в 1935 г. дала около 8500 млн. $м^3$ крекинг-газов, из которых около 20% по объему падает на олефины [1]. Выход этилена и других газов в различных системах крекинга в процентах от крекируемого сырья виден из табл. 7.

Таблица 7

Выход и состав газов крекинга в весовых процентах от крекируемого сырья

Наименование газа	Жидкофазный	Парофазный	Пиролиз (ароматизация)
Водород	0,01	0,1	0,5
Метан	1,47	3,2	
Этан	0,94	3,0	23,6
Пропан	0,81	0,9	
Высш. пред. углеводороды	0,53	0,4	0,5
Всего предельных	3,76	7,6	24,6
Этилен	0,10	4,0	10,2
Пропилен	0,62	4,4	9,0
Бутилены и высш. непред. углеводороды	0,5	4,0	6,2
Всего непредельных	1,22	12,4	25,4
Всего газов	5,0	20	50

Для производства целого ряда важных ОВ из группы мышьяксодержащих веществ (например, люизита, метил- и этилдихлорарсинов, дифенилхлорарсина, адамсита и др.) решающее значение имеет

[1] Ind. Eng. Chem., *27*, 1077 (1935).

сырьевая база по мышьяку. (Данные о сырьевых ресурсах по мышьяку см. главу о мышьяксодержащих БХВ). Мировое производство белого мышьяка составляет около 100 тыс. тонн в год.

Сырьевая база по ацетилену — другому исходному материалу, необходимому для производства люизита, — в последние годы сильно расширилась. Мировое производство карбида кальция (исходный продукт для получения ацетилена), составлявшее в 1913 г. около 375 000 тонн, в настоящее время превышает 1 500 000 тонн. Сырьевые возможности по ацетилену могут быть, кроме того, расширены за счет переработки на ацетилен метана естественных и промышленных газов.

Для производства фосгена требуются лишь хлор и окись углерода; оба эти продукта являются весьма доступными, и поэтому изготовление фосгена в больших количествах не встретит затруднений со стороны сырьевых материалов.

Для производства дифосгена помимо окиси углерода и хлора требуется еще метиловый спирт. Производственные возможности по метиловому спирту за последние годы расширились за счет промышленного осуществления синтеза метанола из окиси углерода и водорода. Производство синтетического метилового спирта (метанола) составляет около 100 000 тонн в год.

В равной мере техническое осуществление синтеза уксусной кислоты расширило сырьевую базу для производства хлорацетофенона. Безводный хлористый алюминий, необходимый для производства хлорацетофенона, также стал в последнее время доступным техническим продуктом.

Все изложенное еще раз подтверждает высказанное положение, что *современная химическая промышленность имеет достаточно мощную сырьевую базу для производства боевых химических веществ.*

Глава 2

БОЕВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА (БХВ) И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Боевые химические вещества по их боевому назначению подразделяются на: 1) отравляющие вещества (ОВ), 2) дымообразующие вещества (ДВ) и 3) зажигательные вещества (ЗВ) [1].

Отравляющие вещества — это такие химические соединения, которые путем непосредственного воздействия на организм способны в боевых условиях поражать живую силу противника или затруднять его боевые действия.

Дымообразующие вещества — это такие соединения, которые путем создания в атмосфере искусственных туманов или дымов способны маскировать действия своих войск и ослеплять противника.

[1] В настоящей книге рассматриваются лишь отравляющие и дымообразующие вещества.

1. БОЕВЫЕ ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА И ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К НИМ

Химия знает множество физиологически-активных веществ, способных при введении их в организм нарушать нормальные функции организма. Физиологическая активность вещества является необходимым, но еще недостаточным условием для того, чтобы вещество могло быть использовано в качестве боевого средства. Так, например, к боевым ОВ не могут быть отнесены соединения, действие которых проявляется лишь при приеме внутрь или при введении в кровь [1]. Боевыми ОВ являются лишь такие вещества, которые способны оказывать свое поражающее действие путем непроизвольного воздействия на организм, вступающий в контакт с отравленной обстановкой.

Основными путями проникновения ОВ в организм являются:

а) Органы дыхания. В этом случае проникновение ОВ в организм связано с естественным актом дыхания, при котором вместе с вдыхаемым отравленным воздухом в организм поступает и ОВ, оказывающее свое поражающее действие. Отравленная атмосфера может воздействовать и на слизистые оболочки органов зрения и верхних дыхательных путей, вызывая явления раздражения.

б) Кожные покровы. В этом случае поражение организма происходит при непосредственном контакте кожных покровов с ОВ (поливка или соприкосновение с зараженными ОВ объектами — местность, оружие и др.). При этом может происходить или только местное кожное поражение, или общетоксическое действие на организм вследствие всасывания ОВ через кожу.

В соответствии с указанным основными формами применения БХВ являются:

а) Отравление атмосферы. Для этого БХВ должно быть введено в окружающую атмосферу в виде газа, пара или в аэрозольном состоянии (дым, туман).

б) Заражение местности и других объектов или поливка живой силы. При этом БХВ должно быть распределено на местности преимущественно в жидком состоянии и сохранять свое действие в течение сравнительно длительного времени. В этом случае одновременно может иметь место и отравление атмосферы парами данного ОВ вследствие испарения его с зараженной поверхности.

Отсюда следует, что *боевое химическое вещество должно обладать такими физическими и химическими свойствами, которые позволяли бы легко и удобно применять его указанными путями в боевой обстановке.*

Это положение можно иллюстрировать следующим примером. Известно, что цианистый калий или мышьяковистый ангидрид являются сильнодействующими ядами. Однако применение их в качестве БХВ не представляется возможным, так как физические свойства этих веществ таковы, что ввести их в атмосферу в требуемых концентрациях практически не представляется возможным. Напротив, такие вещества, как фосген, синильная кислота, хлорпикрин и др., легко

[1] Вещества такого типа могут быть использованы, например, для заражения пищевых продуктов, питьевой воды, однако это не является основной формой применения БХВ.

вводятся в атмосферу в виде пара или такие вещества, как хлорацетофенон, адамсит и др., — в форме аэрозоля.

Другим существенным требованием к БХВ является высокая токсичность вещества, т. е. способность оказывать свое действие при попадании его в организм в минимальных количествах. Это требование обусловлено, главным образом, тем, что в полевых условиях затруднено создание высоких концентраций ОВ в атмосфере. Поэтому действующие концентрации должны быть сравнительно небольшими. Это легко видеть из следующего примера. Хлороформ, как известно, обладает физиологическим действием (наркотическое). Однако применение его как БХВ невозможно, так как действующие концентрации его значительно выше тех, которые могут быть достигнуты в полевых условиях.

Наряду с указанными главнейшими требованиями БХВ должны отвечать еще целому ряду других условий, например:

1) Сравнительная доступность промышленного изготовления в массовых количествах и обеспеченность сырьевой базой.
2) Удобство хранения и транспортировки.
3) Малое действие на металлические оболочки.
4) Химическая устойчивость в условиях применения (малая гидролизуемость и окисляемость на воздухе и т. п.).
5) Трудность обнаружения, защиты и нейтрализации (дегазации).
6) Связь производства БХВ с мирной химической промышленностью и др.

Кроме перечисленных общих требований, к каждому БХВ предъявляются еще и дополнительные требования в зависимости от условий его применения. Так, например, вещество, предназначенное для применения в ядовитодымных шашках, должно обладать определенной термической устойчивостью, иначе в условиях горения шашки оно будет полностью разрушаться. Вещество, используемое для заражения местности, не должно легко гидролизоваться или окисляться на воздухе и т. д.

Из сказанного видно, что требования, предъявляемые к БХВ, весьма многочисленны и разнообразны. Этим и объясняется тот факт, что из числа многих тысяч физиологически-активных веществ, которыми располагает химия, число веществ, получивших общее признание как БХВ, ограничивается 10—15 соединениями. При этом необходимо отметить, что и эти вещества, выявленные в результате длительного отбора, далеко не полностью отвечают всему комплексу предъявляемых требований.

В настоящее время к числу боевых ОВ обычно относят следующие соединения (см. табл. 8).

Само собою разумеется, что настоящий перечень не охватывает всех ОВ, которые могут появиться в будущей войне. Как уже указывалось ранее, лаборатории капиталистических стран усиленно работают над изысканием новых БХВ и новых методов их применения. Поэтому появление новых ОВ на полях сражений в будущих войнах не только не исключено, но представляется весьма вероятным. Об этом свидетельствуют и многочисленные указания, появившиеся за

Таблица 8

последние годы в иностранной химической литературе [1]. В настоящей книге мы ограничиваемся, однако, рассмотрением лишь приве-

Название ОВ	Формула	Название ОВ	Формула
Фосген	$COCl_2$	Иприт	$S(CH_2CH_2Cl)_2$
Дифосген	$ClCOOCCl_3$	Метилдихлорарсин	CH_3AsCl_2
Синильная кислота .	HCN	Этилдихлорарсин	$C_2H_5AsCl_2$
Хлорциан	ClCN	Люизит *	$ClCH{=}CH\,AsCl_2$
Хлорпикрин	CCl_3NO_2	Дифенилхлорарсин	$(C_6H_5)_2\,AsCl$
Хлорацетофенон * .	$C_6H_5COCH_2Cl$	Дифенилцианарсин	$(C_6H_5)_2\,AsCN$
Бромбензилцианид .	$C_6H_5CHBrCN$	Адамсит *	$HN(C_6H_4)_2\,AsCl$

денных выше веществ, которые, по имеющимся литературным данным, находятся на вооружении армий почти всех капиталистических стран.

2. ТОКСИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БХВ [2]

Поражающее действие любого ОВ в конечном счете зависит от количества вещества, попавшего в организм.

Вещества ядовито-удушающие проявляют свое действие, поступая в организм через дыхательные пути. В этом случае поражение организма связано с естественным актом дыхания. Количество вещества, поступающего в организм при вдыхании отравленного воздуха, естественно, зависит от концентрации ОВ и от времени пребывания в отравленной атмосфере. Поэтому токсическая характеристика собственно ОВ должна выражаться концентрацией данного вещества при определенном времени воздействия (экспозиции).

Ядовито-удушающие вещества принято характеризовать так наз. смертельной концентрацией, т. е. концентрацией, которая при определенном времени воздействия (10—15—30 мин.) вызывает смертельный исход.

Связь между концентрацией и временем воздействия ОВ. В военно-химической литературе (особенно в иностранной) эта зависимость часто выражается математически формулой Габера, предложенной им на основании следующих рассуждений. Он допускает, что смертельный исход при опыте с данным животным происходит благодаря тому, что оно получает через органы дыхания G *мг* ОВ. Если живой вес животного равен P *кг*, то $\frac{G}{P}$ отвечает смертельной дозе, приходящейся на 1 *кг* живого веса данного животного.

Если животное при экспозиции, равной t минут, подвергалось воздействию ОВ при концентрации C *мг/л*, то поглощенная доза ОВ равна $G = C \cdot t \cdot A$, где A — число литров воздуха, вдыхаемого животным в 1 минуту. Тогда

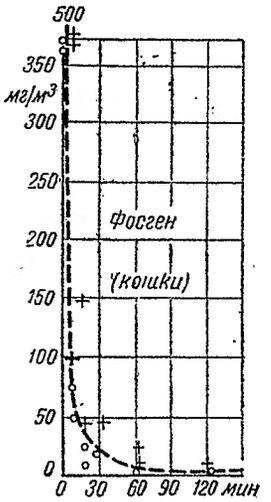
$$\frac{G}{P} = C \cdot t \cdot \frac{A}{P} = \text{const.}$$

Так как для одного и того же вида животных при одинаковых условиях (покой, легкое движение, работа и т. п.) количество вдыхаемого воздуха в единицу времени является величиной постоянной, то отношение $\frac{A}{P} = \text{const.}$

Деля обе части предыдущего равенства на это постоянное отношение, получим

$$C \cdot t = W = \text{const.}$$

Эта постоянная величина W и предложена Габером для характеристики токсичности данного ОВ в широком интервале концентраций и времени. Она получила название к о э ф и ц и е н т а с м е р т е л ь н о с т и.

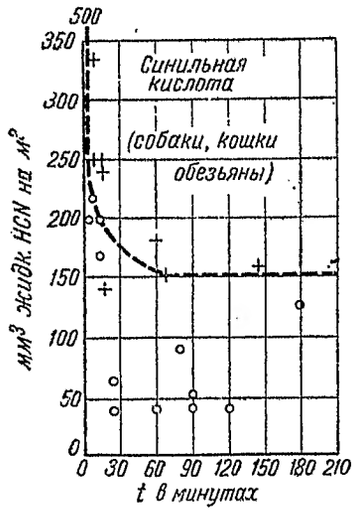


Фиг. 1. Кривая токсичности фосгена по Флюри.

Если принять, что из всего количества ОВ, поступающего с каждым литром воздуха, C *мг*, некоторое количество e *мг* разрушается организмом, не причиняя ему вреда (e—концентрация, отвечающая так наз. порогу действия), то уравнение Габера можно выразить следующим образом:

$$(C - e)\ t = W',$$

где W' будет обозначать такую уточненную константу.



Фиг. 2. Кривая токсичности синильной кислоты по Флюри.

Физиолог и токсиколог Флюри показал, что экспериментальная картина исхода отравлений примерно отвечает в ряде случаев этому соотношению, установленному Габером. Результаты своих опытов Флюри изображал следующим образом (см. диаграммы — фиг. 1 и фиг. 2). По оси абсцисс отмечалось время экспозиции (t — в мин.), по оси ординат — концентрация (C — в *мг/м³*).

Исход затравки обозначался: выздоровление животного — кружочком, смертельный исход—крестиком. Оказалось, что область кру-

[1] См., напр., Х а к м а н н, Пути изыскания новых ОВ, Chem. Weekblad, *23*, 366—375 (1934); К у л е W a r d, Хлорированные этиламины, новый тип вещества кожного действия, Am. Soc., *57*, 914 (1935); H l o c h, Вещества, пробивающие противогаз, Gasschutz u. Luftschutz, *3*, 180 (1933) и мн. др.

* Звездочкой отмечены вещества, которые были предложены в качестве БХВ лишь к концу войны 1914—18 гг. и, следовательно, практического применения в большом масштабе не получили.

[2] Этот раздел не имеет самостоятельного значения и введен лишь для пояснения токсикологической терминологии, встречающейся в настоящей книге.

[3] Острой смертью принято называть случаи, когда смерть наступает в течение 1—3 суток после отравления.

жочков может быть отграничена от области крестиков кривой, примерно отвечающей (для случая фосгена на кошках), как этого и требует соотношение Габера, равносторонней гиперболе, отнесенной к асимптотам как осям. Для случая синильной кислоты вид кривой, как можно видеть из чертежа, примерно отвечает тоже гиперболе, но смещенной относительно горизонтальной оси вертикально вверх, в соответствии с наличием некоторого, значительного порога действия.

Следует иметь в виду, что зависимость, предложенную Габером, ни в коей мере нельзя рассматривать как вполне закономерную. Указанная зависимость носит механистический характер, так как сложное явление действия ОВ на организм здесь сводится к простым математическим вычислениям. Эта формула не отражает индивидуальных особенностей действия отдельных ОВ на организм, а также показывает значительные отклонения при малых и больших концентрациях. Формула не учитывает также различной чувствительности отдельных видов животных и человека к действию ОВ. Все это говорит о неприложимости формулы Габера для реальных условий.

Таблица 9

Сравнительная таблица токсичности некоторых веществ по американским и немецким данным[1]

Название ОВ	Коэфициент токсичности ($C \cdot t = W$, при C в *мг/м³*, t в мин.)	
	Американские данные	Немецкие данные
Фосген	5000	450
Дифосген	500	500
Люизит	1200	1500
Иприт	1500	1500
Хлорпикрин	20000	2000
Этилдихлорарсин	5000	3000
Метилдихлорарсин	7500	3000
Дифенилхлорарсин	15000	4000
Дифенилцианарсин	10000	4000
Хлорацетофенон	8500	4000
Бромбензилцианид	3500	7500
Хлор	56000	7500
Синильная кислота	2000	1000—4000
Окись углерода	50000	70000

Для ОВ раздражающего действия характерными величинами являются: начальная раздражающая концентрация (порог действия) и непереносимая раздражающая концентрация.

Под непереносимой концентрацией обычно подразумевают концентрацию ОВ, приводящую человека в небоеспособное состояние после одноминутной экспозиции.

Следует отметить, что для большинства ОВ нельзя говорить об одном определенном виде токсического действия. Во многих случаях наблюдаются одновременно различные виды действия, например, ядовито-удушающее действие и явления раздражения.

Если через C_t обозначить смертельную концентрацию, а через C_i — непереносимую, то для данного вещества возможны два случая: $C_t > C_i$ или $C_t < C_i$. (Надо помнить, что C_i относится к одной только обусловленной экспозиции, а C_t принимает ряд значений при различном времени экспозиции; но для данного сравнения можно принять время экспозиции равным одной минуте.)

Если смертельная концентрация больше непереносимой, то данное вещество следует считать скорее веществом раздражающим; в обратном случае вещество является типичным ядовитым ОВ.

[1] См. A. Prentiss, Chemicals in War, New York, 1937; обращаем внимание на значительные расхождения между немецкими и американскими данными по некоторым веществам.

3. ОСНОВНЫЕ ГРУППИРОВКИ БОВ (КЛАССИФИКАЦИЯ)

В соответствии с приведенными выше основными формами применения БХВ все известные ОВ могут быть распределены на следующие 3 группы:

1. Вещества, применяемые для отравления атмосферы и вводимые в атмосферу в виде паров. К этой группе принадлежат газы и легко испаряющиеся жидкости [1]. Концентрация паров таких веществ в воздухе сравнительно легко может быть доведена до таких пределов, когда пребывание в отравленной атмосфере в течение коротких промежутков времени становится опасным для жизни (вещества удушающего и общеядовитого действия) или непереносимым (вещества раздражающего и слезоточивого действия). К этой группе могут быть отнесены такие вещества, как фосген, синильная кислота, хлорциан, хлорпикрин, дифосген и др.

Вещества этой группы в военно-химической практике получили название нестойких отравляющих веществ (сокращенно — НОВ). Этот термин обозначает собственно то, что такие вещества, будучи выпущенными из оболочки (баллон, цистерна, химический снаряд, мина, бомба и т. п.), быстро переходят в парообразное состояние, не задерживаясь длительно на местности. Пары этих веществ образуют с воздухом газовую волну (газовое облако), которая под действием силы ветра передвигается в направлении воздушных потоков.

2. Вещества, применяемые в жидком виде для заражения местности и других объектов, а также для действия по живой силе (поливка). К этой группе принадлежат вещества, представляющие собой при обычных условиях высококипящие, трудно испаряющиеся жидкости. Они являются преимущественно веществами кожно-нарывного действия и предназначены для поражения незащищенных кожных покровов. В результате всасывания через кожные покровы эти вещества могут оказывать и общетоксическое действие. Кроме того, организм они могут поражать, находясь в атмосфере в виде пара или тумана. Однако основным видом действия этих веществ является их кожно-нарывное действие, а основной формой применения — заражение местности. Типичным представителем этой группы ОВ является иприт. Сюда же может быть отнесен, например, люизит.

[1] Не исключена возможность нахождения в этой группе и твердых при обычной температуре веществ, имеющих, однако, низкую температуру кипения, т. е. легколетучих. Например, такое вещество, как бромциан, представляющее собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 52° и температурой кипения 61°, обладает высокой летучестью и вполне может применяться для заражения атмосферы его парами.

В военно-химической практике эта группа веществ известна под названием стойких отравляющих веществ (сокращенно — СОВ). Будучи вылиты из оболочки, такие вещества испаряются весьма медленно и остаются на местности в течение более или менее длительного времени, сохраняя свое поражающее действие.

Основным назначением стойких ОВ является сковывание противника, затруднение пользования местностью, а также поражение живой силы противника.

3. Вещества, применяемые в виде ядовитых дымов. К этой группе относятся главным образом твердые вещества с высокой температурой кипения. В обычных условиях упругость пара этих веществ слишком мала для создания в атмосфере требуемых боевых концентраций паров. Поэтому подобные вещества приходится вводить в атмосферу в аэрозольном состоянии. К этой группе относятся преимущественно вещества раздражающего действия [1], вызывающие раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей, например: дифенилхлорарсин, адамсит, хлорацетофенон и др.

Поскольку облако ядовитого дыма в полевых условиях ведет себя так же, как и газовая волна нестойких ОВ, группу веществ, применяемых в виде аэрозоля, можно рассматривать как НОВ.

Приведенная выше классификация распределяет известные БХВ под углом зрения их боевого применения и поэтому может быть названа тактико-технической классификацией.

Известные удобства представляет распределение веществ по признакам их физиологического действия (токсикологическая классификация).

Примером таких токсикологических классификаций может служить известная классификация французского токсиколога Корнюбера (1923). Он делит все БОВ на следующие группы:

1) Удушающие ОВ — хлор, фосген и т. д.
2) Ядовитые ОВ—синильная кислота, мышьяковистый водород и т.д.
3) Слезоточивые ОВ — хлорпикрин, хлорацетофенон и т. д.
4) Нарывные ОВ — иприт, люизит и др.
5) Чихательные ОВ — дифенилхлорарсин, адамсит.

Предложены также и другие варианты токсикологической классификации (см. специальную литературу).

БХВ могут быть распределены также по принадлежности их к тому или иному классу химических соединений (химическая классификация). В этом случае правильнее всего положить в основу обычные классификации неорганической и органической химии.

4. ПОВЕДЕНИЕ НЕСТОЙКИХ ОВ В АТМОСФЕРЕ

Максимальная концентрация. Как было уже указано, легколетучие вещества применяются исключительно в виде пара. В этом разделе не будет рассматриваться процесс превращения ОВ в парообразное состояние, так как для характеристики НОВ можно ограничиться

[1] Само собою разумеется, что в этой группе могут находиться вещества, обладающие и другими видами токсического действия, например, вещества, действующие в аэрозольном состоянии на кожные покровы или общетоксически.

изучением поведения этих ОВ при нахождении их в парообразном (газообразном) состоянии в атмосфере независимо от способов применения.

Для оценки боевых свойств НОВ большое значение имеет так называемая максимальная концентрация пара (летучесть), представляющая собой концентрацию насыщенного пара при данной температуре. В общем случае содержание НОВ в атмосфере характеризуется концентрацией пара, т. е. количеством ОВ, находящимся в единице объема воздуха.

Весовая концентрация ОВ в воздухе может быть выражена формулой:

$$C = \frac{Mp}{RT}, \qquad (1)$$

где C — концентрация пара (газа) в воздухе;
M — молекулярный вес вещества;
p — парциальная упругость пара (газа) вещества;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура воздуха.

Формула (1) выведена из уравнения газового состояния $pV = \frac{G}{M}RT$ (в предположении, что это уравнение справедливо для паров), где G — весовое количество пара, содержащееся в объеме воздуха V, p — парциальная упругость пара в воздухе, M — молекулярный вес, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура воздуха. Разрешая это уравнение относительно $\frac{G}{V} = C$, т. е. концентрации, получим формулу (1).

Определить величину парциальной упругости p практически очень трудно, и поэтому формулой (1) нельзя воспользоваться для подсчета реальных концентраций в атмосфере. Так как упругость насыщенного пара для большинства веществ — величина известная, то этой формулой весьма удобно пользоваться для подсчета максимальной концентрации.

Максимальная концентрация выразится формулой:

$$C_{\text{макс}} = \frac{M \cdot p_{\text{нас}} \cdot 10^3}{R \cdot T \cdot 760} \ мг/л, \qquad (2)$$

где $C_{\text{макс}}$ — максимальная концентрация в $мг/л$;
M — молекулярный вес;
$p_{\text{нас}}$ — упругость насыщенного пара в $мм$ рт. ст.;
$R = 0{,}082$ $\frac{\text{атмосфера-литр}}{\text{градус-моль}}$ — газовая постоянная;
T — температура по абсолютной шкале ($T = 273{,}2 + t$, где t — температура в °С).

Если в формуле (2) $R \cdot T$ заменить через $1 \cdot V_t$, то получим следующее выражение для максимальной концентрации:

$$C_{\text{макс}} = \frac{M \cdot p_{\text{нас}}}{V_t \cdot 760} \cdot 10^3 \ мг/л, \qquad (2')$$

где V_t — объем грамм-молекулы вещества в литрах при данной температуре. В таком виде (2′) эта формула известна как формула Гербста.

Ниже приводятся значения максимальной концентрации для различных ОВ при 20° С.

Для одного и того же вещества максимальная концентрация прямо пропорциональна упругости пара [1].

Таблица 10

Максимальная концентрация пара некоторых ОВ при температуре 20 °С

Название ОВ	$C_{макс}$ в *мг/л*	Название ОВ	$C_{макс}$ в *мг/л*
Фосген	6370	Метилдихлорарсин	70
Хлорциан	3367	Люизит А	4,55
Синильная кислота	900	Иприт	1,0
Бромциан	394	Фенилдихлорарсин	0,28
Хлорпикрин	164	Хлорацетофенон	0,11
Дифосген	108	Дифенилхлорарсин	0,007

С повышением температуры возрастает упругость пара, и поэтому соответственно увеличивается и максимальная концентрация.

Зависимость упругости пара от температуры выражается уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \qquad (3)$$

где p — упругость пара;
R — газовая постоянная;
λ — молекулярная теплота испарения;
T — температура по абсолютной шкале.

Из уравнения (3) легко получается формула для упругости пара в интегральной форме:

$$\lg p = A - \frac{B}{T}. \qquad (4)$$

Здесь p — упругость пара, T — абсолютная температура, A и B — постоянные для данного вещества.

Величины A и B для каждого вещества обычно определяются из опытных данных применительно к определенному интервалу температур.

Если известны величины упругости пара для двух температур, то значения A и B можно найти, пользуясь формулой (4). Например, если величины упругости пара хлорпикрина при 0° и 20° С соответственно равны 5,71 и 18,3 *мм* рт. ст., то, решая систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$5{,}71 = A - \frac{B}{273},$$

$$18{,}3 = A - \frac{B}{293},$$

находим значения A и B равными 8,2 и 2024.

Зная A и B, можно подсчитать упругость пара для любой температуры T, лежащей в этом интервале температур.

В табл. 11 приведены данные по упругости пара для главнейших ОВ при 0° и 20° С; в табл. 12 приводятся значения величин A и B.

[1] Под упругостью пара здесь разумеется упругость насыщенного пара. Эта терминология будет сохраняться и в дальнейшем.

Максимальная концентрация пара может быть достигнута только над испаряемой жидкостью, т. е. в слое воздуха, непосредственно примыкающем к источнику выделения пара.

В полевых условиях концентрации БХВ в воздухе всегда будут значительно меньше максимальной. Чем дальше от места выпуска ОВ находится газовая волна, тем концентрация ОВ в атмосфере будет меньше. Поэтому для достижения боевого эффекта на больших дистанциях максимальная концентрация БХВ должна во много раз превышать его боевую концентрацию. Это требование к боевому ОВ, предназначенному для отравления атмосферы, является основным.

Таблица 11

Значения упругости насыщенного пара при 0° и 20° С для различных ОВ [1]

Название ОВ	Упругость пара в *мм* рт. ст.	
	t=0° С	t=20° С
Фосген	556,5	1178
Хлорциан	451,5	1001,9
Синильная кислота	264,4	610
Бромциан	21,2	90
Хлорпикрин	5,71	18,31
Дифосген	4	10
Метилдихлорарсин	2,17	7,96
Люизит А	0,087	0,395
Иприт	0,035	0,115
Фенилдихлорарсин	0,004	0,023
Хлорацетофенон	0,0028	0,013
Дифенилхлорарсин	0,0001	0,0005

Таблица 12

Величины A и B для различных ОВ

Название ОВ	A	B	Применимы в интервале температур в °С
			от до
Фосген	7,460	1289,25	—90 +25
Хлорциан	7,840	1415,4	— 5 +40
Синильная кислота	7,7446	1453,063	—14 +25,65
Бромциан	10,3282	2457,5	—17 +35
Хлорпикрин	8,2424	2045,1	—20 +35
Метилдихлорарсин	8,6944	2281,7	—
Люизит А	9,123	2781,69	—
Люизит Б	9,983	3295,3	—
Люизит В	9,159	3312,43	—
Иприт	8,3937	2734,5	0 + 60
Фенилдихлорарсин	9,150	3164	—
Дифенилхлорарсин	7,893	3288	—

Представление о соотношении между максимальной концентрацией и практически достигавшимися в полевых условиях концентрациями дает подсчет, произведенный Энгельгардом [2] для случая вы-

[1] Упругость пара при различных температурах, а также литературные ссылки см. в соответствующих разделах книги.

[2] Gasschutz u. Luftschutz, № 7, 1934.

пуска фосгена из баллонов. Условия выпуска: ширина фронта выпуска 1000 *м*; количество баллонов 1000, по 20 *кг* фосгена в каждом; скорость ветра 2 *м/сек*; время опорожнения баллона 10 минут. Подсчет сделан в предположении, что от каждого баллона распространяется полуконическая газовая струя; отдельные струи на некоторой дистанции от места выпуска перекрывают друг друга, создавая все более увеличивающийся фронт газовой волны. До дистанции 50 *м* угол конуса принимается равным 30°, далее подъем по вертикали считается только полградуса при прежнем горизонтальном расширении, т. е. 30°.

Таблица 13

Поведение волны фосгена по данным Энгельгарда

Дистанция в *м*	½ ширины фронта в *м*	Высота волны в *м*	Объем волны в $м^3$	Концентрация в объемн. %	Концентрация в $мг/м^3$
1	0,27	0,27	270,11	1,4	63000
10	2,70	2,70	2711	0,14	6300
20	5,04	5,04	5086	0,075	3300
50	13,50	13,50	13786	0,027	1230
100	27,0	14,50	15115	0,025	1120
150	40,5	15,00	15954	0,024	1060
200	54,0	15,50	16810	0,023	1010
300	81,0	16,00	18040	0,021	940
500	135,0	18,00	21820	0,017	780
1000	270,0	23,50	33470	0,011	510
1500	405,0	28,50	46600	0,008	370
2000	540,0	33,50	61900	0,006	270
3000	810,0	43,50	99100	0,004	170
10000	2700	113,50	594500	—	28
15000	4050	163,50	1203500	—	14

5. ПЛОТНОСТЬ ГАЗОВОЙ ВОЛНЫ

Поведение газовой волны отравленной атмосферы определяется двумя факторами: свойствами применяемого БХВ (плотность пара, скорость диффузии) и свойствами самой атмосферы (ветер, конвекция, влажность, осадки).

Свойства БХВ могут существенно влиять на поведение газовой волны лишь при очень больших концентрациях. При сравнительно малых концентрациях ОВ поведение отравленной атмосферы будет целиком определяться поведением того воздуха, к которому данное ОВ примешано. При этом скорость диффузии сказывается только в отсутствии ветра и конвекции; в остальных случаях этой величиной можно пренебречь, так как решающую роль играет обмен воздуха, определяемый турбулентностью атмосферы.

Для оценки влияния плотности паров ОВ на плотность отравленной атмосферы можно воспользоваться формулой:

$$\delta_{о.а} = \delta_{в} + C_{об}\ (\delta_{ов} - \delta_{в}), \qquad (5)$$

где $\delta_{о.а}$ — плотность отравленной атмосферы;
$\delta_{в}$ — плотность воздуха;
$\delta_{ов}$ — плотность паров ОВ;
$C_{об}$ — объемная концентрация ОВ (отношение объема паров ОВ к объему воздуха).

Уравнение (5) нетрудно вывести путем следующих рассуждений. При введении в атмосферу пары ОВ распределяются в объеме воздуха V под общим атмосферным давлением B. Парциальное давление пара в отравленном воздухе обозначим через p, тогда парциальное давление чистого воздуха будет $B - p$. Далее обозначим через $\delta'_{ов}$ — парциальную плотность (или весовую концентрацию) ОВ в отравленной атмосфере и через $\delta'_{в}$ —парциальную плотность воздуха в отравленной атмосфере. Полагая, что между паром ОВ и воздухом отсутствует химическое взаимодействие, можно плотность отравленной атмосферы ($\delta_{о.а}$) представить как сумму парциальных плотностей пара (газа) ОВ ($\delta'_{ов}$) и воздуха ($\delta'_{в}$), т. е.:

$$\delta_{о.а} = \delta'_{ов} + \delta'_{в}.$$

Согласно уравнению (1) парциальная плотность (весовая концентрация) ОВ в отравленной атмосфере будет:

$$\delta'_{ов} = \frac{Mp}{RT},$$

или, подставляя вместо RT значение BV_t (где B—атмосферное давление, V_t— объем грамм-молекулы пара ОВ), получим:

$$\delta'_{ов} = \frac{Mp}{V_t B},$$

где M — молекулярный вес ОВ в парах, p — парциальное давление пара ОВ в отравленном воздухе. Так как $\frac{M}{V_t}$ есть плотность паров ОВ, которую обозначим через $\delta_{ов}$, то парциальная плотность паров ОВ в отравленной атмосфере выразится:

$$\delta'_{ов} = \delta_{ов}\frac{p}{B}.$$

Парциальная плотность воздуха в отравленной атмосфере соответственно будет:

$$\delta'_{в} = \delta_{в}\frac{B-p}{B},$$

где $\delta_{в}$ — плотность воздуха.

Подставляя значения парциальных плотностей ОВ и воздуха в формулу для плотности отравленной атмосферы, получим:

$$\delta_{о.а} = \delta'_{ов} + \delta'_{в} = \delta_{ов}\frac{p}{B} + \delta_{в}\frac{B-p}{B} \quad \text{или} \quad \delta_{о.а} = \delta_{в} + \frac{p}{B}(\delta_{ов} - \delta_{в}).$$

С другой стороны, известно, что парциальная плотность (весовая концентрация) ОВ равна: $\delta'_{ов} = \frac{g}{V}$, где g — весовое количество ОВ, содержащееся в объеме воздуха V. Отсюда можно написать:

$$\frac{g}{V} = \delta_{ов}\frac{p}{B}.$$

Деля обе части этого равенства на $\delta_{ов}$, получим:

$$\frac{g}{\delta_{ов}V} = \frac{p}{B}.$$

Так как $\frac{g}{\delta_{ов}} = v$ есть парциальный объем паров ОВ, то предыдущее уравнение примет вид:

$$\frac{v}{V} = \frac{p}{B}.$$

Отношение $\frac{v}{V}$ представляет собой так называемую объемную концентрацию; обозначим ее через $C_{об}$. Подставляя в формулу для $\delta_{о.а}$ величину объемной концентрации паров ОВ $C_{об}$ вместо $\frac{p}{B}$, получим в окончательном виде формулу для плотности отравленной атмосферы:

$$\delta_{о.а} = \delta_{в} + C_{об}\ (\delta_{ов} - \delta_{в}). \qquad (5)$$

Из формулы (5) видно, что при одной и той же концентрации плотность отравленной атмосферы отличается от плотности воздуха на величину, пропорциональную разности между плотностью паров ОВ и плотностью воздуха.

Из этой формулы видно, что для одного и того же вещества плотность отравленной атмосферы изменяется на величину, пропорциональную концентрации. Следовательно, чем выше концентрация ОВ, тем больше плотность отравленной атмосферы приближается к плотности ОВ. Если плотность паров ОВ больше плотности воздуха, то ОВ удержится в нижних слоях атмосферы; если же плотность паров ОВ меньше плотности воздуха, то наблюдается обратное явление: ОВ будет подниматься в верхние слои атмосферы.

Для отравления нижних слоев атмосферы необходимо, следовательно, чтобы пары применяемого ОВ были тяжелее воздуха. Этим обстоятельством объясняется трудность введения в атмосферу паров ОВ, плотность которых меньше плотности воздуха, например, синильной кислоты.

Если плотность отравленной атмосферы отнести к плотности воздуха, то относительная плотность ее может быть выражена формулой:

$$D = 1 + C_{об}\ (\Delta - 1), \qquad (6)$$

где D — относительная плотность отравленной атмосферы по воздуху; Δ — относительная плотность ОВ по воздуху; $C_{об}$ — объемная концентрация ОВ в атмосфере.

Если вместо объемной концентрации в формулу (6) подставить весовую концентрацию, то относительная плотность отравленной атмосферы выразится:

$$D = 1 + \frac{C_{вес}}{\delta_{ов}}(\Delta - 1), \qquad (7)$$

где $C_{вес}$ — весовая концентрация ОВ в воздухе.

Из формулы (7) нетрудно получить более наглядное представление об относительной плотности отравленной атмосферы, выраженной через весовую концентрацию ОВ. Так как $\Delta = \frac{\delta_{ов}}{\delta_{в}}$, то формулу (7) можно написать так:

$$D = 1 + C_{вес}\left(\frac{1}{\delta_{в}} - \frac{1}{\delta_{ов}}\right). \qquad (8)$$

Величины $\frac{1}{\delta_{в}}$ и $\frac{1}{\delta_{ов}}$ представляют собой удельные объемы воздуха и паров ОВ. Обозначая удельные объемы воздуха и паров ОВ через $V_{в}$ и $V_{ов}$, получим:

$$D = 1 + C_{вес}\ (V_{в} - V_{ов}). \qquad (9)$$

Влияние плотности паров ОВ на плотность воздуха при небольших концентрациях ОВ можно оценить из следующего примера: если при 20° С весовая концентрация фосгена в воздухе равна 10 *мг/л*, то плотность волны фосгена относительно воздуха будет равна 1,006. Иными словами, плотность отравленной атмосферы увеличится по сравнению с плотностью чистого воздуха всего на 0,6%.

Совершенно очевидно, что даже при сравнительно высокой концентрации фосгена отклонение величины плотности чистого воздуха от плотности газовой волны настолько незначительно, что при вихревом движении атмосферы силы земного притяжения не окажут никакого влияния на поведение этой волны.

Поведение отравленной атмосферы зависит от перемещения воздушных масс: 1) вертикального — конвекции и 2) горизонтального — ветра.

Перемещение воздушных масс сопровождается интенсивным взаимным перемешиванием, которое приводит к постепенному растеканию отравленного воздуха в атмосфере и обусловливает ту или иную форму газовой волны, распространяющейся от очага выпуска.

Атмосферная влажность и осадки (дождь) могут действовать разрушающим образом (гидролиз) только на те ОВ, которые легко разлагаются водой.

6. ПОВЕДЕНИЕ СТОЙКИХ ОВ НА МЕСТНОСТИ

Основным назначением стойких ОВ является заражение местности, которую должен преодолевать противник, и поражение живой силы противника (поливка).

Для того чтобы вещество, нанесенное на местность, могло оказывать поражающее действие в течение более или менее длительного времени, необходимо, чтобы это вещество оставалось в жидком виде [1].

Разлитое на местности ОВ будет одновременно: 1) испаряться, 2) впитываться и 3) частично подвергаться химическому разложению. В зависимости от характера поверхности, на которую вылито ОВ, тот или иной процесс будет преобладать. Если, например, люизит вылить летом на сухую железную крышу, то в этом случае испарение будет определять собой время пребывания люизита на этой поверхности. Если же люизит попадет на влажную поверхность, то время пребывания его на этой поверхности будет определяться химическим воздействием воды (гидролизом). Наконец, если ОВ вылить на почву, то время пребывания его на поверхности почвы помимо перечисленных ранее факторов будет определяться еще и впитыванием (проникновением) ОВ в почву.

[1] Отсюда вовсе не следует, что пары стойких ОВ не оказывают поражающего действия; делая упор на это действие СОВ в жидком состоянии, мы лишь подчеркиваем, что в этом заключается их главное назначение.

Жидкое ОВ, впитавшееся в почву, будет частично испаряться, а также частично разрушаться влагой и химическими реагентами почвы. Испарение СОВ из почвы (сушка почвы от ОВ) [1] является очень медленным процессом, поэтому общий срок пребывания СОВ на местности (а не только на поверхности), повидимому, будет определяться временем полного испарения ОВ из почвы. Отсюда видно, что вопрос о сроке пребывания (стойкости) ОВ на местности является достаточно сложным, зависящим от многих условий и в первую очередь от характера самой поверхности.

В условиях боевого применения ОВ могут быть разлиты на какой-либо поверхности (чаще всего плоской) или находиться в виде капель различных размеров. Поэтому процессы испарения с поверхности и испарение капель в спокойном воздухе и при ветре имеют важное значение с точки зрения применения БХВ.

Испарение жидких ОВ. Из сказанного ранее видно, что *основным требованием к ОВ, применяемому для заражения местности* (наряду с малой впитываемостью и малой способностью разлагаться), *должна быть малая испаряемость.*

Испарение жидкостей, представляющее собой процесс перехода молекул жидкости в парообразное состояние, зависит от целого ряда факторов. Все они разбиваются на две группы: 1) факторы, определяемые свойствами самой испаряющейся жидкости, и 2) факторы, зависящие от условий, при которых испарение происходит.

При испарении на воздухе к факторам первой группы можно отнести упругость пара жидкости и коэфициент диффузии пара в воздух.

К факторам второй группы относятся: форма поверхности (плоская или криволинейная), наличие или отсутствие воздушного потока над зеркалом испарения, степень заполнения и форма сосуда, из которого происходит испарение.

По форме поверхности обычно различают: испарение с плоской (свободной) поверхности и испарение капель.

Различают также испарение в спокойном воздухе (без ветра) и испарение в воздушном потоке (при ветре). В обоих этих случаях может происходить испарение как с плоской поверхности, так и с поверхности капель.

Согласно представлениям Стефана, над поверхностью испаряющейся жидкости всегда имеется тонкий слой насыщенного пара. Молекулы пара, находясь в тепловом движении, диффундируют из этого насыщенного слоя в близлежащие слои воздуха.

Количество вещества, продиффундировавшего за определенный промежуток времени, согласно первому закону Фика равно:

$$dm = -DS\frac{dc}{dx}\,d\tau, \qquad (10)$$

[1] Испарение ОВ из почвы до некоторой степени можно сравнивать с сушкой пористых твердых материалов; по этому вопросу имеется обширная литература: см., напр., Колесников и Лыков [Известия Теплотехнического института, № 5—6 (75), стр. 550, 1932]; Sherwood [Tr. Amer. Chem. Eng., *32* (2), 150, (1936)]; Фальковский, Курс сушил, 1935; Шервуд, Сушка твердых тел, 1935, и др.

где dm — количество продиффундировавшего вещества;
S — поверхность, через которую пары диффундируют;
$d\tau$ — время диффузии;
$-\frac{dc}{dx}$ — градиент концентрации пара, т. е. падение концентрации пара на единицу пути диффузии x;
D — коэфициент диффузии пара в воздух.

Полагая в уравнении (10) $S = 1$; $-\frac{dc}{dx} = 1$ и $d\tau = 1$, получим:

$$dm = D. \qquad (10')$$

Отсюда следует, что *коэфициент диффузии есть величина, равная количеству вещества, продиффундировавшего через поперечное сечение, равное единице, при градиенте концентрации, также равном единице, в единицу времени.* Коэфициент диффузии в абсолютных единицах измеряется в *см*²/*сек*. Он зависит от размеров диффундируемых молекул и молекул среды, в которую происходит диффузия. Эту зависимость приближенно можно выразить следующим образом[1]:

$$D_0 \approx \frac{4{,}5}{\sqrt{M_1 M_2}}, \qquad (11)$$

где D_0 — коэфициент диффузии при 0° С и 760 *мм* рт. ст., M_1 и M_2 — молекулярные веса взаимно диффундирующих газов.

В случае диффузии пара испаряемого ОВ в воздух коэфициент диффузии можно приближенно вычислить по формуле:

$$D_0 \approx \frac{0{,}8}{\sqrt{M}}, \qquad (12)$$

где D_0 — коэфициент диффузии пара в воздух в *см*²/*сек* при 0° С и 760 *мм* рт. ст., M — молекулярный вес диффундирующего пара.

Коэфициент диффузии зависит от температуры и давления, при которых происходит диффузия. Он увеличивается с повышением температуры и понижением давления. Эта зависимость выражается следующей формулой:

$$D_1 = D_2\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^2\frac{p_2}{p_1}, \qquad (13)$$

где D_1 — коэфициент диффузии при абсолютной температуре T_1 и давлении p_1; D_2 — коэфициент диффузии при давлении p_2 и абсолютной температуре T_2.

Этой формулой можно воспользоваться для пересчета коэфициента диффузии для любой температуры и давления.

Из формулы (12) видно, что коэфициенты диффузии для паров различных ОВ мало отличаются друг от друга и колеблются в пределах примерно от 0,05 до 0,1. Это значит, что коэфициент диффузии мало отражает сравнительную способность того или иного вещества к испарению. Как мы увидим ниже, решающую роль в этом отношении играет градиент концентрации пара в направлении пути диффузии.

Известно, что концентрация пара пропорциональна упругости пара, поэтому и градиент концентрации пара также пропорционален упругости пара. Так как упругость пара сильно отличается для различных ОВ [2], то градиент концентрации пара определяет собой испаряемость того или иного вещества.

При установившемся процессе испарения в спокойной атмосфере градиент концентрации является постоянной величиной и имеет минимальное значение.

При испарении жидкости в воздушном потоке градиент концентрации возрастает с увеличением скорости потока, поэтому и скорость испарения соответственно увеличивается.

[1] Roth, Arch. Eisenhüttenwesen, *8* (9), 401 (1935).

[2] Напр., при 20° С упругость насыщенного пара фосгена превышает таковую для иприта более чем в 10 000 раз.

а) Скорость испарения в спокойной атмосфере

Для количественной характеристики процесса испарения с плоской поверхности имеется несколько формул.

По Стефану [1] скорость испарения с поверхности круга, находящегося на уровне с краями сосуда, равна:

$$V = 4rD \ln \frac{B-p}{B-p_{нас}} \; см^3/сек \text{ пара}, \qquad (14)$$

где V — объем пара в $см^3$, образующегося в 1 сек. со всей поверхности;
r — радиус круга в $см$;
D — коэфициент диффузии в $см^2/сек$;
B — атмосферное давление, под которым испаряется жидкость;
$p_{нас}$ — упругость насыщенного пара испаряемой жидкости при температуре испарения;
p — упругость пара испаряемой жидкости в окружающей атмосфере до испарения.

В случае испарения БХВ на открытом воздухе p можно приравнять нулю. В этом случае формула для скорости испарения примет вид:

$$m = 4rD \frac{M}{V_t} \ln \frac{B}{B-p_{нас}} \; г/сек, \qquad (15)$$

где m — количество испарившегося вещества со всего круга в $г/сек$; M — молекулярный вес испаряемого вещества в парообразном состоянии; V_t — объем грамм-молекулы пара в $см^3$ при атмосферном давлении B и температуре испарения.

В том случае, когда упругость насыщенного пара $p_{нас}$ по сравнению с атмосферным давлением B мала [2] (что справедливо для трудно- и среднелетучих ОВ), выражение $\ln \frac{B}{B-p_{нас}}$ можно заменить через $\frac{p_{нас}}{B}$ [3]. Тогда скорость испарения с круговой поверхности примет вид:

$$m = 4rD \frac{M}{V_t} \cdot \frac{p_{нас}}{B} \; г/сек. \qquad (16)$$

Легко заметить, что $\frac{M}{V_t} \cdot \frac{p_{нас}}{B}$ обозначает концентрацию насыщенного пара, т. е. максимальную концентрацию пара $C_{макс}$. Это означает, что скорость испарения средне- и труднолетучих жидкостей в спокойной атмосфере пропорциональна максимальной концентрации пара.

Формула Стефана выведена для случая испарения с поверхности круга [1].

Для вычисления скорости испарения воды с поверхности любой формы на практике обычно пользуются эмпирической формулой Дальтона [2]:

$$m = K \cdot S \cdot \frac{p_{нас} - p}{B}, \qquad (17)$$

где m — количество испарившейся воды с поверхности S в единицу времени;
S — поверхность испарения;
$p_{нас}$ — упругость насыщенного водяного пара;
p — давление паров воды в атмосфере;
B — барометрическое давление;
K — коэфициент, определяемый из опыта.

Если в формуле (17) вместо K подставить его значение, равное 25,1 [3], а S приравнять единице, то формула Дальтона для воды примет вид:

$$m = 25{,}1 \frac{p_{нас} - p}{B} \; кг/час \cdot м^2. \qquad (18)$$

Для подсчета скорости испарения любой трудно- и среднелетучей жидкости можно воспользоваться следующей формулой, выведенной на основе формул Стефана и Дальтона:

$$m = 5{,}92 \frac{p_{нас}}{B} \sqrt{M} \; кг/час \cdot м^2, \qquad (19)$$

где m — количество жидкости в $кг$, испаряющейся в час с квадратного метра поверхности;
$p_{нас}$ — упругость насыщенного пара жидкости при температуре испарения;
B — барометрическое давление;
M — молекулярный вес испаряемого вещества в парах.

Формулу (19) можно применить и к легколетучим веществам, для чего вместо выражения $\frac{p_{нас}}{B}$ нужно подставить $2{,}303 \cdot \lg \frac{B}{B-p_{нас}}$ [4]. В таком случае формула для скорости испарения легколетучих веществ примет вид:

$$m = 13{,}6 \sqrt{M} \lg \frac{B}{B-p_{нас}} \; кг/м^2 \cdot час. \qquad (20)$$

---

[1] Annalen der Physik und Chemie, *17*, 550 (1882).

[2] Если даже $p_{нас} = 20$ *мм*, то ошибка составит всего 1,5%. Практически для приближенных расчетов этой формулой можно пользоваться до $p_{нас} = 100$ *мм*, при этом погрешность будет достигать 11%.

[3] Выражение $\frac{p_{нас}}{B}$ получается из $\ln \frac{B}{B-p_{нас}}$ путем разложения в ряд и ограничения вторым членом разложения ряда.

[1] В случае испарения с эллиптической поверхности вместо r в формулах (15) и (16) подставляется $\sqrt{a \cdot b}$, где a и b — полуоси эллипса.

[2] Annalen der Physik, *1803*, 121.

[3] См. Казанцев, Справочная книга по отоплению и вентиляции, 3-е изд., 1932.

[4] См. стр. 30.

Справедливость выражения (19) нетрудно доказать при помощи следующего вывода. Скорости испарения для какого-нибудь БХВ и воды при одних и тех же условиях испарения соответственно будут выражаться:

для БХВ . . . . . $m = 4rD_1 \frac{M}{V_t} \frac{p_{нас}}{B}$, (21)

для воды . . . . . $m_в = 4rD_в \frac{M_в}{V_t} \frac{p_{в.нас} - p_в}{B}$, (21′)

где $p_в$ — парциальная упругость водяных паров в атмосфере.

Разделив (21) на (21′), получим:

$$\frac{m}{m_в} = \frac{D}{D_в} \frac{M}{M_в} \frac{p_{нас}}{p_{в.нас} - p_в} \quad \text{или} \quad m = \frac{D}{D_в} \frac{M}{M_в} \frac{p_{нас}}{p_{в.нас} - p_в} m_в. \qquad (22)$$

Подставляя в уравнение (22) вместо D и $D_в$ их значения: $D \approx \frac{0{,}8}{\sqrt{M}}$ и $D_в = \frac{0{,}8}{\sqrt{M_в}} = 0{,}19$ и вместо $m_в$ его значение из формулы (18), получим:

$$m = 5{,}92 \frac{p_{нас}}{B} \sqrt{M}\ кг/час \cdot м^2. \qquad (19)$$

Эта формула выведена при следующих допущениях:

1) стационарный процесс испарения, выражаемый формулой Стефана, приравнивается к нестационарному процессу, для которого обычно дается формула Дальтона; 2) формула Стефана для круговой плоской поверхности распространяется и на плоскую поверхность любых очертаний; 3) формула $D \approx \frac{0{,}8}{\sqrt{M}}$ справедлива для воды и данного БХВ и 4) отношение коэфициентов диффузии $\frac{D}{D_в}$ не изменяется с температурой.

Ниже приведена табл. 14 со значениями скоростей испарения для различных ОВ при 20° С. Скорости испарения для всех веществ, кроме синильной кислоты и бромциана, вычислены по формуле (19), а для бромциана и синильной кислоты — по формуле (20).

Таблица 14

Величины скоростей испарения в неподвижном воздухе при 20° и нормальном давлении для различных ОВ

Название ОВ	Скорость испарения в *кг/час·м²*	Название ОВ	Скорость испарения в *кг/час·м²*
Синильная кислота . . .	500	Метилдихлорарсин . . .	0,79
Бромциан	7,58	Люизит А	0,044
Хлорпикрин	1,82	Иприт	0,0113
Дифосген	1,09	Фенилдихлорарсин . . .	0,00267

Интересно сопоставить скорости испарения ОВ со скоростью испарения воды при тех же условиях. Принимая относительную влажность воздуха 50% [1], скорость испарения воды при 20° С и нормальном давлении, вычисленная по формуле (19), будет равна 0,29 *кг/час·м²*. Это означает, что если, например, иприт находится на невпитывающей поверхности (что, конечно, редко может встретиться), то скорость его испарения примерно в 26 раз меньше скорости испарения воды. При этих условиях, следовательно, иприт будет сохраняться на этой поверхности в 26 раз дольше, чем вода.

Если сравнивать скорость испарения иприта со скоростью испарения воды в абсолютно сухом воздухе, то для этого случая скорость испарения иприта будет в 52 раза меньше скорости испарения воды, так как при этих условиях скорость испарения воды равна 0,58 *кг/час·м²*.

Время сохранения иприта при этих условиях также будет в 52 раза превышать время сохранения воды.

Лейтнер[1] пытался применить к испарению ОВ в воздухе формулу Кнудсена и Лэнгмюра[2], выведенную для изотермического испарения в вакууме:

$$m = \alpha p_{нас} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \qquad (23)$$

где m — скорость испарения в *г/сек·см²*;
$p_{нас}$ — упругость насыщенного пара;
M — молекулярный вес;
R — газовая постоянная;
T — абсолютная температура;
α — коэфициент аккомодации, показывающий отношение числа молекул пара, поглощаемых 1 *см²* испаряющей поверхности, к числу всех молекул, ударяющихся об эту поверхность.

Величину, обратную скорости испарения, т. е. $S = \frac{1}{m}$, Лейтнер назвал *персистентностью*. Он предложил далее сравнивать персистентность данного вещества с персистентностью воды в абсолютно сухом воздухе. Тогда так называемая относительная персистентность $S_{отн}$ выразится следующим образом[3]:

$$S_{отн} = \frac{S}{S_в} \frac{p_{в.нас}}{p_{нас}} \sqrt{\frac{M_в T}{M \cdot T_в}}, \qquad (24)$$

где $p_{нас}$ и $p_{в.нас}$ — упругости насыщенного пара БХВ и воды при температурах испарения T и $T_в$;
T — абсолютная температура испарения вещества;
$T_в$ — то же для воды;
M и $M_в$ — молекулярные веса БХВ и воды.

В качестве стандарта Лейтнер принимает персистентность воды в абсолютно сухом воздухе при 15° С. В таком случае формула относительной персистентности будет выражаться:

$$S_{отн} = \frac{12{,}788 \cdot \sqrt{18}}{\sqrt{288}} \frac{1}{p_{нас}} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{или} \quad S_{отн} = 3{,}2 \frac{1}{p_{нас}} \sqrt{\frac{T}{M}}. \qquad (25)$$

[1] Чаще всего встречающаяся влажность в умеренных широтах.

[1] Militärwissenschaft und technische Mitteilungen, стр. 662, 1926, ноябрь.
[2] Physik. Zeitschrift, *14*, 1273 (1913).
[3] При выводе этой формулы допускается, что коэфициент аккомодации α одинаков для различных веществ и не зависит от температуры, что, конечно, неправильно.

Согласно формуле (25) относительная персистентность представляет собой число, показывающее, во сколько раз скорость испарения воды в абсолютно сухом воздухе при 15° С больше скорости испарения данного БХВ.

Ниже приводится табл. 15 относительной персистентности для некоторых ОВ, вычисленной Лейтнером по формуле (25).

Основной недостаток рассуждений Лейтнера заключается в механическом перенесении законов испарения в вакууме на испарение в атмосфере, что, конечно, совершенно недопустимо для получения абсолютных значений скоростей испарения и персистентностей. Величины относительных персистентностей по Лейтнеру — ближе к действительности, нежели абсолютные. Эти значения при 15° С целиком совпадают с величинами, полученными при тех же условиях на основании формул (19) и (20), справедливых для испарения в неподвижном воздухе.

Таблица 15

Относительная персистентность ОВ по Лейтнеру

Вещество \ Температура °С	—10	—5	0	5	10	15	20	25	30
Бромбензилцианид									
а) твердый	6930	4100	2490	1530	960	610	395	260	173
б) переохлажденная жидкость	2720	1830	1250	860	600	427	307	222	163
Иприт									
а) твердый	2400	1210	630	333	181				
б) переохлажденная жидкость	1162	690	418	258	162	103	67	44	29
Люизит	96,0	63,1	42,1	28,5	19,6	13,6	9,6	6,9	5,0
Дифосген	2,7	1,9	1,4	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2
Хлорпикрин	1,36	0,98	0,72	0,54	0,4	0,3	0,23	0,18	0,14
Фосген	0,014	0,012	0,010	0,008	газ выше 8°				

Для получения абсолютных значений персистентности мало- и среднелетучего вещества при данной температуре можно воспользоваться формулой (19), взяв ее обратную величину, т. е.

$$S = 0{,}169\ \frac{B}{p_{\text{нас}}\sqrt{M}}. \qquad (26)$$

Абсолютную величину персистентности для легколетучего вещества соответственно можно получить из формулы (20) в виде:

$$S = \frac{0{,}0735}{\sqrt{M}\lg\frac{B}{B-p_{\text{нас}}}}. \qquad (26')$$

Испарение капель в неподвижной атмосфере довольно хорошо изучено. Для подсчета скоростей испарения капель, применительно к мало- и среднелетучим ОВ, можно воспользоваться формулой Лэнгмюра [1]:

$$-\frac{dm}{d\tau} = 4\pi r D\ \frac{M\,p_{\text{нас}}}{RT}, \qquad (27)$$

[1] Phys. Rev., *12*, 368 (1918). Для легколетучих веществ формула для скорости испарения капли будет: $-\frac{dm}{d\tau} = 4\pi r D\ \frac{M}{V_t}\ln\frac{B}{B-p_{\text{нас}}}$, где V_t — объем грэмм-молекулы вещества при температуре испарения и B — барометрическое давление.

где $-\frac{dm}{d\tau}$ — скорость испарения в *г/сек* со всей капли, т. е. убыль массы капли в секунду;

r — радиус капли в *см*;

D — коэфициент диффузии в *см²/сек*;

M — молекулярный вес;

$p_{\text{нас}}$ — упругость насыщенного пара;

R — газовая постоянная;

T — температура испарения по абсолютной шкале.

Из формулы (27) видно, что скорость испарения капли пропорциональна ее радиусу. Если в формуле (27) m заменить через $S \cdot \frac{r}{3}\delta$ (где S — поверхность капли, r — ее радиус и δ — плотность вещества), то получается следующее соотношение:

$$-\frac{dS}{d\tau} = \frac{8\pi D M\,p_{\text{нас}}}{\delta RT} = \text{const}. \qquad (28)$$

Это значит, что уменьшение поверхности капли со временем есть постоянная величина при данной температуре.

Если в уравнение (28) вместо S подставить его значение $4\pi r^2$, то получается выражение, показывающее уменьшение радиуса капли со временем:

$$-\frac{dr}{d\tau} = \frac{D M\,p_{\text{нас}}}{\delta RT}\cdot\frac{1}{r}. \qquad (29)$$

Таким образом уменьшение радиуса капли при испарении обратно пропорционально самому радиусу.

Из уравнения (29) нетрудно вывести формулу для времени полного испарения (времени жизни) капли:

$$\tau = \frac{\delta RT}{2DM\,p_{\text{нас}}}\cdot r^2, \qquad (30)$$

где τ — время жизни капли с диаметром r.

Следовательно, время жизни капли пропорционально квадрату радиуса. Если, например, капля иприта радиусом 0,5 *мм* при 20° С и нормальном давлении целиком испарится в течение 12 часов, то для полного испарения капли радиусом 1 *мм* потребуется времени в 4 раза больше, т. е. двое суток. Не следует забывать, что это справедливо только для испарения в неподвижном воздухе. При наличии ветра время жизни капель безусловно сократится.

б) Скорость испарения в движущемся воздухе

В полевых условиях отсутствие ветра и конвекции бывает очень редко. Испарение жидкостей при ветре представляет собой очень сложный процесс, теоретически пока слабо изученный. Для этого случая чаще всего встречаются эмпирические закономерности, да и то почти исключительно для испарения с плоской поверхности.

Наиболее общей и простой эмпирической формулой является формула Хайна [1]. Этот автор, изучая испарение ряда жидкостей в аэро-

[1] Phys. Rev., *24*, 79 (1924).

динамической трубе в большом интервале скоростей ветра, нашел для скорости испарения с круга диаметром 59,06 *см* соотношение:

$$m = 0{,}1\ (1 + W)\ p_{\text{нас}}\ \textit{моль/час}, \qquad (31)$$

где m — количество испарившейся жидкости в грамм-молях в час; W — скорость ветра в милях в час; $p_{\text{нас}}$ — упругость насыщенного пара в *мм* рт. ст.

Если формулу Хайна пересчитать для поверхности в 1 $м^2$, а W выразить в метрах в секунду и скорость испарения — в граммах в час, то она примет вид:

$$m = 0{,}365\ (1 + 2{,}24 \cdot W)\ M \cdot p_{\text{нас}}\ \textit{г/час} \cdot м^2, \qquad (32)$$

где m — количество испарившейся жидкости в $г/час \cdot м^2$; W — скорость ветра в *м/сек*; M — молекулярный вес; $p_{\text{нас}}$ — упругость насыщенного пара в *мм* рт. ст.

Видоизмененной формулой Хайна можно пользоваться для приближенного подсчета скорости испарения БХВ с плоской поверхности. Если по этой формуле подсчитать скорость испарения иприта при ветре 5 *м/сек* и температуре 20° С, то получится величина, равная 85 $г/час \cdot м^2$. Эта величина примерно в 7,5 раза больше скорости испарения иприта в отсутствии ветра. Иными словами, время нахождения иприта на невпитывающей поверхности при ветре 5 *м/сек* (при 20° С) в 7,5 раза сокращается по сравнению со временем нахождения его в отсутствии ветра.

Скляренко и Баранаев[1] показали, что если скорость испарения какой-либо жидкости в токе газа известна, то скорость испарения любой другой жидкости в этих же условиях может быть определена из соотношения:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{D_1\left(B - \frac{p_2}{2}\right)}{D_2\left(B - \frac{p_1}{2}\right)}}, \qquad (33)$$

где p_1 и p_2 — упругость насыщенного пара сравниваемых жидкостей;
D_1 и D_2 — коэфициенты диффузии паров этих жидкостей в данный газ;
B — барометрическое давление;
V_1 и V_2 — скорости испарения этих жидкостей в молях/сек.

Для мало- и среднелетучих жидкостей, когда $\frac{p}{2}$ мало по сравнению с B, формула (29) примет более простой вид [2]:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}. \qquad (34)$$

Если, например, для скорости испарения воды в зависимости от скорости ветра воспользоваться формулой Тизенхузена [3]:

$$m_{\text{в}} = 2{,}92\ \text{in}\ \frac{B - p}{B - p_{\text{нас}}} \cdot \sqrt{W} \qquad (35)$$

[1] Журнал физической химии, *6* (9), 1180 (1935).
[2] Скляренко и Баранаев, Журнал физической химии, *6* (9), 1192 (1935).
[3] Gesundheits-Ingenieur, 53 (8), 113 (1930).

(где W — скорость ветра в *м/сек*), то из формулы (34) нетрудно получить следующую формулу для приближенного подсчета скорости испарения при ветре для любого БХВ:

$$m = 0{,}0335\ \frac{p_{\text{нас}}}{B}\ M^{0{,}75}\ W^{0{,}5}\ \textit{кг/час} \cdot м^2, \qquad (36)$$

где m — количество испарившейся с 1 $м^2$ жидкости в *кг/час*;
$p_{\text{нас}}$ — упругость насыщенного пара;
B — барометрическое давление;
M — молекулярный вес;
W — скорость ветра в *м/сек*.

Формула (36) выведена тем же методом, что и формула (19).

В п и т ы в а н и е СОВ в п о ч в у относится к числу вопросов, совершенно не освещенных в литературе. Имеются лишь некоторые данные о впитывании воды в почву и поднятии грунтовых вод, т. е. данные агрономической науки [1].

Само собой разумеется, что впитывание жидкости в различные материалы будет определяться не только физическими свойствами самой жидкости, но и свойствами самого материала. Таким образом при впитывании в почву необходимо учитывать ее структуру и физико-химический состав.

Уошберн [2] дал следующую формулу для впитывания смачивающих жидкостей в пористые материалы:

$$Q = K\ \frac{\sigma}{\eta}\ \tau^{1/2}, \qquad (37)$$

где Q — количество впитавшейся жидкости за время τ;
σ — поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом;
η — вязкость жидкости;
K — коэфициент, определяемый из опыта и зависящий от свойств пористого материала.

Полагая в формуле (37) $\tau = 1$, получим:

$$q = K\ \frac{\sigma}{\eta}, \qquad (38)$$

где q — количество впитавшейся жидкости за единицу времени.

Из формулы (38) видно, что *скорость впитывания смачивающей жидкости в одну и ту же среду прямо пропорциональна поверхностному натяжению и обратно пропорциональна вязкости этой жидкости.*

Можно допустить, что формула Уошберна для впитывания смачивающих жидкостей в пористые материалы будет до некоторой степени справедлива и для проникновения ОВ в почву.

Разрушение ОВ влагой и химическими реагентами почвы совершенно не освещено в литературе.

[1] См., напр., К и н, Физические свойства почвы, 1933.
[2] Phys. Rev., 2 ser., *17*, 273 (1921).

7. СОХРАНЕНИЕ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ БХВ НИЖЕ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ

Очень важным обстоятельством, определяющим возможность применения данного ОВ для заражения местности в зимних условиях, является необходимость сохранения этого ОВ в жидком состоянии при сравнительно низких температурах.

Таблица 16

Температура плавления некоторых ОВ

Название ОВ	$t_{пл}$ в °С	Название ОВ	$t_{пл}$ в °С
Фосген	—118	Люизит А	+0,1
Хлорциан	— 6,5	Иприт	+14
Синильная кислота	— 14	Бромбензилцианид	+25,4
Бромциан	+ 52	Хлорацетофенон	+58
Хлорпикрин	— 69,2	Дифенилхлорарсин	+38,5
Дифосген	— 57	Адамсит	+195

Как видно из приведенной таблицы, такие ОВ, как иприт и люизит, застывают в чистом виде выше 0°, а в таком состоянии их применять в зимних условиях невозможно.

Понижение температуры замерзания какого-либо жидкого вещества можно осуществить путем добавления какого-либо другого вещества, хорошо растворимого в данной жидкости.

Теоретическое обоснование этого явления дает закон Рауля и Вант-Гоффа.

По закону Рауля, справедливому для разбавленных растворов, при отсутствии химического взаимодействия и диссоциации молекул понижение точки замерзания раствора по сравнению с точкой затвердевания (плавления) чистого растворителя выражается уравнением:

$$\Delta T = K\frac{n}{N+n}, \qquad (39)$$

где ΔT — понижение температуры замерзания раствора;

n — количество грамм-молекул растворенного вещества (добавки);

N — количество грамм-молекул растворителя;

K — криоскопическая постоянная, зависящая только от свойств растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества.

По Вант-Гоффу криоскопическая постоянная (или молекулярное понижение точки замерзания) равна:

$$K = \frac{RT_{пл}^2}{\lambda_{пл}}, \qquad (40)$$

где K — криоскопическая постоянная в градусах;

$R \approx 2\ \frac{кал}{моль\text{-}град}$ — газовая постоянная;

$T_{пл}$ — температура плавления чистого растворителя по абсолютной шкале;

$\lambda_{пл}$ — скрытая молекулярная теплота плавления в $\frac{кал}{моль}$.

Если теплота плавления вещества не известна, то по Вальдену ее можно вычислить приближенно из соотношения:

$$\frac{\lambda_{пл}}{T_{пл}} \approx 13{,}5\ \frac{кал}{моль\text{-}град}. \qquad (41)$$

Подставив соотношение (41) в уравнение Вант-Гоффа, будем иметь:

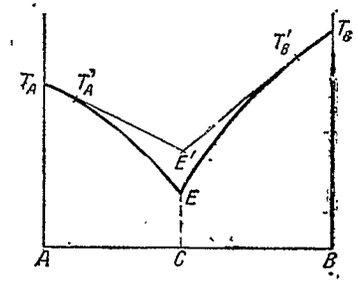
$$K \approx 0{,}15\ T_{пл}. \qquad (42)$$

Тогда понижение температуры затвердевания раствора будет

$$\Delta T = 0{,}15\ T_{пл}\ \frac{n}{N+n}. \qquad (43)$$

По опытным данным криоскопическая постоянная для иприта равна 38° [1], и таким образом формула Рауля для понижения температуры плавления иприта выразится:

$$T = 38\ \frac{n}{N+n}. \qquad (43')$$



Фиг. 3. Диаграмма плавкости бинарной смеси

Пользуясь этой формулой, можно подсчитать ожидаемое понижение точки замерзания иприта при добавлении к нему 20% (по весу) нитробензола. По формуле (43′) имеем:

$$T = 38\ \frac{\frac{20}{123}}{\frac{20}{123}+\frac{80}{159}} = 9{,}3°.$$

Таким образом, если температура замерзания чистого иприта равна около 14° С, то добавка 20% (по весу) нитробензола должна снизить температуру плавления приблизительно до 5°. Разумеется, этот подсчет является приближенным, так как закон Рауля применим только для разбавленных растворов.

Для более точного знания температуры плавления (замерзания) бинарной смеси любого состава необходимо построение так называемой диаграммы плавкости (растворимости) этой смеси.

Если на графике изобразить зависимость температуры начала выпадения кристаллов из смеси от ее состава, то для веществ, не реагирующих друг с другом, вид диаграммы плавкости будет примерно таков, как он показан на фиг. 3 [2].

На диаграмме область, расположенная выше ломаной линии $T_A E T_B$, представляет собой область жидкого состояния смеси. Следовательно, состав низкозамерзающей смеси необходимо подбирать в пределах этой области. Эвтектическая точка E является самой низкой точкой перехода смеси из жидкого состояния в твердое. Таким образом самой низкой температурой, до которой можно сохранить данную смесь в жидком состоянии, будет обладать такой состав смеси, который соответствует эвтектической точке.

[1] См. обзорную статью по дихлордиэтилсульфиду К. Джексон, Chem. Rev., *15*, 425 (1934).

[2] Ход кривых $T_B E$ и $T_A E$ показывает отклонение от прямолинейного закона Рауля.

Эвтектическую точку можно грубо определить, пользуясь законом Рауля. Для этого необходимо подсчитать по формуле (39) ΔT_A и ΔT_B и провести на диаграмме плавкости прямые $T_B T'_B$ и $T_A T'_A$. Точка пересечения этих прямых E' позволит приближенно оценить положение эвтектической точки смеси.

8. ПРИМЕНЕНИЕ ОВ В ФОРМЕ ЯДОВИТЫХ ДЫМОВ

Вследствие малой испаряемости такие малолетучие ОВ, как адамсит, дифенилхлорарсин, дифенилцианарсин и др., даже в летних условиях не могут применяться в парообразном состоянии. Такие ОВ применяются в форме аэрозолей. Аэрозоль — это коллоидная система, в которой дисперсионной средой является воздух.

Если дисперсная фаза является жидкостью, то аэрозоль называется туманом. В случае твердой дисперсной фазы аэрозоль называют дымом [1].

В практике военно-химического дела понятие «дым» обычно распространяют и на туман. Например, употребляют термин «фосфорный дым», хотя дисперсная фаза этого «дыма» состоит из капелек разбавленной фосфорной кислоты.

Иногда аэрозоль может представлять собой одновременно дым и туман. Примером может служить табачный дым, который частично состоит из капелек воды и частично из твердых частиц.

Размеры частиц аэрозоля колеблются в пределах от 10^{-6} до 10^{-3} *см* в диаметре; наиболее часто встречаются частицы с диаметром от 10^{-5} до 10^{-4} *см*.

Частицы тумана (капельки) обычно имеют форму шара. Плотность этих капелек равна плотности жидкости, из которой состоит туман. Частицы дыма не имеют геометрически правильной формы и нередко состоят из хлопьевидных образований, имеющих довольно рыхлую структуру. Поэтому плотность дымовых частиц гораздо меньше плотности твердого вещества, из которого они состоят [2].

Методы получения аэрозолей

Существует два основных метода получения аэрозолей: дисперсионный и конденсационный.

Дисперсионный метод заключается в дроблении (диспергировании) твердого вещества или жидкости до частиц коллоидных размеров. Например, с помощью коллоидной мельницы твердое вещество можно превратить в весьма тонкий порошок, а затем его распылить в воздухе; жидкость можно диспергировать с помощью пульверизатора.

Конденсационный метод состоит в том, что вещество из молекулярного состояния переводится в дым или туман.

Различают два вида конденсации: физическую и химическую.

[1] В английской литературе деление на «дым» и «туман» производится не по агрегатному состоянию, а по величине коллоидных частиц. Туманом называется аэрозоль, состоящий из более крупных частичек (диаметр 10^{-3}—10^{-5} *см*), а дымом — аэрозоль, состоящий из более мелких частиц (10^{-5} — 10^{-7} *см*).

[2] Иногда плотность вещества в 5—10 раз превышает плотность дымовых частиц.

Физическая конденсация наступает в том случае, когда образовавшиеся в атмосфере пары вещества пересыщены. Для получения аэрозоля этим методом пары вещества необходимо ввести в атмосферу при температуре более высокой, чем температура воздуха. При этом пары конденсируются в коллоидные частички, образуя дым или туман.

Типичным примером физической конденсации является получение ядовитого дыма адамсита или дифенилхлорарсина путем возгонки, например, в ядовитодымных шашках.

Химическая конденсация возможна в том случае, когда из паров (или газов) двух веществ при химическом взаимодействии образуется третье вещество — твердое или жидкое (малолетучее). Оно обладает очень малой упругостью пара, поэтому при образовании сразу конденсируется и дает аэрозоль.

В качестве примеров химической конденсации можно привести образование дыма хлористого аммония при взаимодействии газообразных аммиака и хлористого водорода и образование тумана серной кислоты при взаимодействии паров серного ангидрида с влагой воздуха.

В практике военно-химического дела дисперсионный метод мало применяется.

Образование боевых дымов (ядовитых и маскирующих) обычно производится конденсационным методом. При этом чаще всего образование ядовитых дымов осуществляется методом физической конденсации, а маскирующих (нейтральных) дымов — методом химической конденсации.

Однако в некоторых случаях боевого применения ОВ, например, при взрыве снаряда, можно наблюдать образование аэрозоля одновременно двумя методами: дисперсионным и конденсационным. В данном случае можно говорить о смешанном методе получения аэрозолей.

При разрыве химического снаряда, снаряженного каким-либо твердым ОВ, например, адамситом, благодаря дробящему действию часть ОВ диспергируется с образованием дыма. Другая часть ОВ, будучи нагрета до высокой температуры, превращается в пар, который, попадая в сравнительно холодную атмосферу, конденсируется в твердые частицы.

Особенности аэрозоля как коллоидной системы

Важнейшей особенностью аэрозолей является их неустойчивость. Свойства аэрозоля изменяются с течением времени. Поэтому для характеристики аэрозоля необходимо указывать время, прошедшее от образования аэрозоля, иными словами, время от начала «жизни» аэрозоля. *В основе изменения свойств аэрозоля со временем лежат свойства воздуха как дисперсионной среды.*

Частицы аэрозоля одновременно испытывают два рода движения: броуновское движение и движение под действием силы тяжести.

Броуновское движение осуществляется тем интенсивнее, чем меньше размер частиц аэрозоля. Находясь в броуновском движении, частицы аэрозоля сталкиваются между собой. В результате таких столкновений частицы слипаются и становятся более крупными. Этот процесс укрупнения частиц называется коагуляцией [1].

Особенность коагуляции частиц аэрозоля состоит в том, что она начинается самопроизвольно и непрерывно продолжается в течение всего времени жизни аэрозоля. Это объясняется малой вязкостью воздуха и незначительным количеством одноименных электрических зарядов, присутствующих в воздухе. Небольшая вязкость воздуха способствует диффузии частиц, что в свою очередь ускоряет коагуляцию. Малая заряженность частиц аэрозоля одноименными электрическими зарядами уменьшает отталкивательные силы и, следовательно, не препятствует коагуляции. Под действием силы тяжести частицы аэрозоля медленно падают или, как говорят, оседают.

Скорость оседания частиц аэрозоля выражается формулой Стокса:

$$v = \frac{2}{9}\frac{r^2}{\eta} g\ (\delta - \delta_в), \qquad (44)$$

где v — скорость оседания в *см/сек*;
r — радиус частицы [2] в *см*;
η — вязкость воздуха в пуазах;
δ — плотность частицы в *г/см*^{3};
$\delta_в$ — плотность воздуха в *г/см*^{3};
g — ускорение силы тяжести в *см/сек*^{2}.

Ввиду того, что плотность воздуха очень мала по сравнению с плотностью частиц, величиной $\delta_в$ в формуле (44) можно пренебречь, и формула Стокса для скорости оседания частиц аэрозоля примет вид:

$$v = \frac{2}{9}\frac{r^2}{\eta} g\delta. \qquad (45)$$

Формулу Стокса нетрудно вывести при помощи следующих рассуждений. При падении в вязкой среде частица испытывает сопротивление, которое по Стоксу выражается следующим соотношением:

$$w = 6\pi\eta r v, \qquad (46)$$

где η — вязкость среды;
r — радиус частицы;
v — скорость падения.

Сила тяжести, под действием которой падает частица, равна:

$$w_1 = mg, \qquad (47)$$

где m — масса частицы, g — ускорение силы тяжести.

Для шарообразной частицы сила тяжести равна:

$$mg = \frac{4}{3}\pi r^3 (\delta - \delta_c) g, \qquad (48)$$

где r — радиус частицы;
δ — плотность частицы;
δ_c — плотность среды.

[1] Капельки тумана могут укрупняться также за счет испарения более мелких капелек. Как известно, упругость пара над мелкими капельками тумана больше, чем над крупными, поэтому возможна перегонка жидкости с мелких капелек на крупные.

[2] Допускается, что частицы дыма также имеют форму, близкую к шару.

Частица будет падать с ускорением до тех пор, пока сопротивление среды не достигнет величины ускоряющей силы. С этого момента частица будет падать с постоянной скоростью. Приравнивая соотношения (46) и (48) и разрешая полученное уравнение относительно v, получим выражение для постоянной скорости падения частицы:

$$v = \frac{2}{9}\frac{r^2}{\eta} g\ (\delta - \delta_c). \qquad (44)$$

Формула Стокса дает наибольшее совпадение с опытными данными для частиц $d \geqslant 10^{-4}$ *см*.

Формулой (44) можно воспользоваться и для вычисления размеров частиц по скорости падения, определяемой из опытных данных.

Из формулы Стокса видно, каким образом вязкость и плотность воздуха влияют на скорость оседания частиц аэрозоля.

Таким образом малые величины плотности и вязкости воздуха, а также небольшое количество одноименных электрических зарядов, имеющихся в атмосфере, являются теми свойствами воздуха как дисперсионной среды, которые, при прочих равных условиях, обусловливают неустойчивость аэрозоля.

Таблица 17

Скорость оседания частиц в зависимости от их размеров

(Плотность частицы принята равной единице, вязкость воздуха —1,82·10^{-4} пуазов).

Радиус в *см*	Скорость падения в *см/сек*
$5\cdot10^{-5}$	$3{,}0\cdot10^{-3}$
$1\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$
$5\cdot10^{-4}$	$3{,}0\cdot10^{-1}$
$1\cdot10^{-3}$	1,2

На устойчивость аэрозоля, кроме свойств воздуха (дисперсионной среды), влияют также свойства самих частиц аэрозоля (дисперсной фазы). Эти свойства следующие: плотность частиц, их размер и степень однородности аэрозоля в целом.

Согласно формуле Стокса, скорость оседания пропорциональна плотности и квадрату радиуса частицы. Помещаемая здесь табл. 17 дает представление о зависимости скорости оседания частиц от их размера.

Экспериментально доказано, что неоднородный (полидисперсный) аэрозоль коагулирует быстрее, чем однородный (монодисперсный). Коагуляция частиц в свою очередь ускоряет их оседание. Следовательно, неустойчивость аэрозоля возрастает с увеличением плотности и размера частиц, а также с увеличением его полидисперсности.

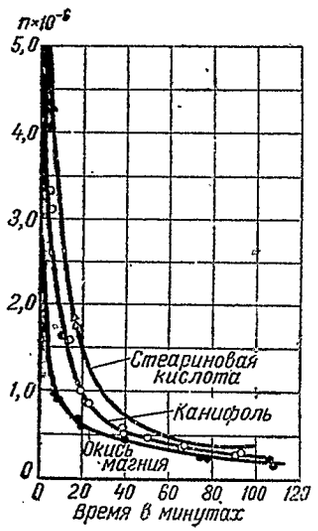
Весовая и частичная концентрация аэрозоля

Если содержание газов и паров ОВ в воздухе можно целиком охарактеризовать весовой концентрацией, то для аэрозоля этого еще недостаточно.

Для оценки аэрозолей, кроме весовой концентрации, имеет значение так называемая частичная концентрация (т. е. число частиц в единице объема воздуха) и размер самих частиц.

Частичную концентрацию принято выражать количеством частиц, находящихся в одном кубическом сантиметре воздуха.

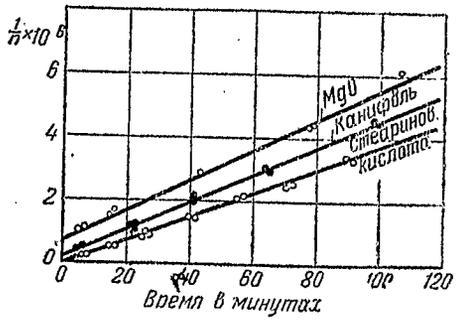
В начальный момент жизни аэрозоля частичная концентрация бывает очень велика и, повидимому, близка к частичной концентрации гидрозоля, т. е. порядка 10^{11} — 10^{12} частиц в 1 $см^3$. Такая большая частичная концентрация вызывает быструю коагуляцию частиц, вследствие чего уже на 2—3-й минуте жизни аэрозоля частичная концентрация падает до 10^6 — 10^7 частиц в 1 $см^3$. С ростом коагуляции усиливается полидисперсность аэрозоля, которая в свою очередь ускоряет оседание частиц. Таким образом с момента образования аэрозоль приобретает неустойчивый характер. Интенсивность этого процесса возрастает с увеличением степени полидисперсности при образовании аэрозоля. По мере оседания крупных частичек аэрозоль становится более разбавленным и однородным. Это приводит к тому, что увеличивается устойчивость аэрозоля, так как коагуляция замедляется.



Фиг. 4. Кривая изменения концентраций аэрозолей стеариновой кислоты, канифоли и окиси магния.

Последнее положение иллюстрируется фиг. 4, где изображено изменение частичной концентрации со временем для аэрозолей стеариновой кислоты, канифоли и окиси магния. Эти кривые показывают, что три различных вещества ведут себя примерно одинаково. Можно поэтому допустить, что такие закономерности приложимы и для дымов и туманов, образованных из БХВ.

Сходство процесса коагуляции аэрозолей можно показать еще более резко, если на графике по оси ординат отложить не число частиц в 1 $см^3$, а обратную величину, которая представляет собой средний объем пространства, содержащего одну частицу. Эта величина называется частичным объемом [1].



Фиг. 5. Кривая изменения «частичного объема» аэрозолей стеариновой кислоты, канифоли и окиси магния.

На фиг. 5 представлено изменение частичного объема со временем для тех же аэрозолей, которые изображены на фиг. 4.

Из рассмотрения фиг. 5 видно, что частичный объем является линейной функцией времени.

[1] Не нужно смешивать «частичный объем» с объемом отдельной частицы.

Уравнение этой прямой следующее:

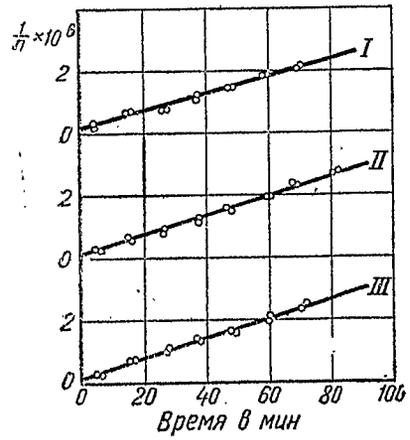
$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + k\tau, \qquad (49)$$

где n — частичная концентрация в момент времени τ, n_0 — частичная концентрация в момент образования аэрозоля, k — константа коагуляции.

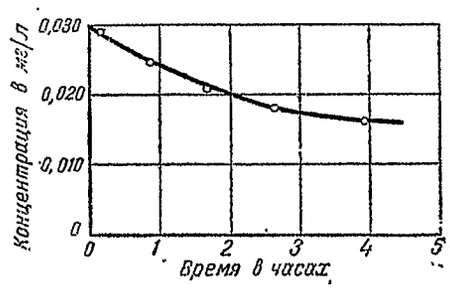
Заменяя $\frac{1}{n}$ и $\frac{1}{n_0}$ соответственно через ν и ν_0, получим:

$$\nu = \nu_0 + k\tau. \qquad (50)$$

Формула (50) является основным уравнением коагуляции аэрозолей. Константа коагуляции k определяет собой наклон прямой на графике «частичный объем—время» и является характерной для данного аэрозоля. Величины k и ν_0 определяют собой условия воспроизводимости аэрозолей, так как одинаковые



Фиг. 6. Воспроизводимость дыма стеариновой кислоты.



Фиг. 7. Изменение весовой концентрации дыма NH_4Cl со временем.

значения этих величин для различных дымов и туманов определяют одинаковый характер этих аэрозолей.

На фиг. 6 показана воспроизводимость дыма стеариновой кислоты. Величины ν_0 и k для всех трех прямых примерно одинаковы.

Одновременно с уменьшением частичной концентрации убывает и весовая концентрация. Наклон кривой «весовая концентрация — время» менее крутой, нежели в случае частичной концентрации. Это вполне понятно, ибо на уменьшение частичной концентрации влияют два фактора: коагуляция и оседание, в то время как на уменьшение весовой только один фактор — оседание.

На фиг. 7 показано падение весовой концентрации со временем для дыма хлористого аммония.

Весовая концентрация аэрозоля в меньшей степени зависит от температуры воздуха и от свойств вещества. Она может достигать в лабораторных условиях величин порядка 2—3 $мг/л$, а в поле 0,02—0,05 $мг/л$.

Выше было указано относительно характера и размеров частиц аэрозоля. К этому следует добавить, что число частиц в единице

объема (частичная концентрация) не зависит от весовой концентрации. При образовании аэрозоля увеличение весовой концентрации вызывает увеличение размеров частиц, а не увеличение числа частиц. Это можно иллюстрировать табл. 18.

Таблица 18

Размер частиц дыма хлористого аммония в зависимости от весовой концентрации

(Данные относятся к 5 минутам после образования дыма).

Весовая концентрация в *мг/м³*	Радиус частиц в *см*
1	$0{,}6 \cdot 10^{-5}$
15	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
60	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$

Следовательно, при получении аэрозоля из большего количества вещества этот аэрозоль будет состоять из более крупных частичек (грубодисперсный аэрозоль); при образовании аэрозоля из меньшего количества вещества он будет состоять из более мелких частиц (высокодисперсный аэрозоль).

Проницаемость частиц аэрозоля через фильтр зависит от их размера. Табл. 19 дает представление об этой зависимости.

Таблица 19

Соотношение между проницаемостью фильтра из бумажных нитей и величиной частиц дифенилхлорарсина[1]

Радиус частиц в *см*	% частиц, задерживаемых фильтром
Меньше $5 \cdot 10^{-6}$	47,6
$5 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$	12,4
$1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-5}$	6,1
$2 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-5}$	69,6
$4 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-5}$	95,8
Больше $8 \cdot 10^{-5}$	100,0

Из этой таблицы видно, что частицы дифенилхлорарсина с радиусом от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ *см* задерживаются фильтром слабее, нежели более мелкие и более крупные частицы.

Мелкие частицы осаждаются на фильтре вследствие интенсивного броуновского движения. Осаждение на фильтре крупных частиц объясняется инерцией этих частиц и их касанием волокна фильтра (так называемое «основное осаждение»). Для частиц промежуточных размеров эти факторы имеют минимальное значение, поэтому частицы аэрозоля с радиусом порядка $2 \cdot 10^{-5}$ *см* плохо задерживаются фильтром.

Поведение аэрозоля БХВ в полевой обстановке

Рассмотренные выше причины неустойчивости аэрозоля (коагуляция, оседание) существенно сказываются исключительно в спокойной атмосфере. Иными словами, эти факторы влияют на поведение аэрозоля в замкнутой системе, например, в камере. В условиях поля поведение аэрозольной волны будет целиком определяться поведением самой атмосферы, так же, как это имеет место в случае газовой

[1] Скляренко и Свешников, Физические и физико-химические основы военно-химического дела, 1934.

волны. Коагуляция и оседание частиц в данном случае имеют второстепенное значение [1]. Образовавшееся облако аэрозоля будет подхватываться воздушным потоком и двигаться вместе с ним, постепенно увеличиваясь в объеме. Влияние аэрозоля на плотность воздуха будет сказываться еще меньше, чем в случае газовой волны, вследствие незначительной величины весовой концентрации аэрозоля.

Таким образом, одним из основных факторов, определяющих неустойчивость аэрозоля в полевых условиях, будет рассеивание облака в атмосфере.

Другим существенным фактором следует признать испарение частиц аэрозоля. Этот фактор в большей степени оказывает влияние в случае более летучих ОВ, например, хлорацетофенона. Поражающее действие ОВ вследствие испарения частиц аэрозоля не уменьшается, так как образовавшиеся пары также будут отравлять атмосферу.

Степень влияния испарения на стабильность аэрозолей видна из табл. 20.

Таблица 20

Время испарения частиц радиусом $1 \cdot 10^{-4}$ *см* в воздухе при 18° С[2]

Название вещества	Время испарения в сек.	Температура кипения вещества в °С
Трифенилметан	472	358
Бензил (жидк.)	362	347
Фенантрен (тверд.)	185	340
» (жидк.)	136,5	—
Бензилбензоат	86	322
Бензофенон (жидк.)	23,5	306
Хинолин	0,19	237
Анилин	0,028	184

Если допустить, что испаряемость хлорацетофенона примерно одинакова с испаряемостью бензофенона, то очевидно, что при скорости ветра 3 *м/сек* в летних условиях существование дыма хлорацетофенона ограничивалось бы дистанцией 70 метров. Для ОВ, подобного по испаряемости трифенилметану, при тех же условиях дистанция увеличилась бы примерно до полутора километров.

9. МАСКИРУЮЩЕЕ ДЫМООБРАЗОВАНИЕ

Кроме ядовитых дымов, рассчитанных на отравление атмосферы, огромное значение в военно-химическом деле имеют так называемые маскирующие или нейтральные дымы.

Как показывает само название, назначение этого типа аэрозолей состоит в маскировке действий войск или каких-либо объектов от наблюдения противника.

Маскирующие свойства аэрозоля обусловливаются главным образом ослаблением луча света, идущего от наблюдаемого объекта

[1] Частицы могут коагулировать только в момент образования аэрозоля, когда частичная концентрация очень велика.

[2] Уайтлоу-Грэй и Паттерсон, Дым, стр. 150, 1934.

к наблюдателю. Ослабление света, в свою очередь, складывается из поглощения, отражения, преломления и рассеивания света частицами аэрозоля.

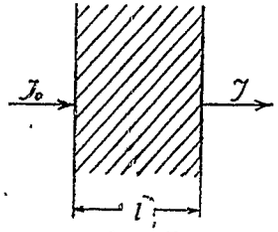
В зависимости от степени дисперсности аэрозоля преобладает тот или иной фактор. Например, для крупных частиц большее значение имеют поглощение, преломление и отражение, в то время как для мелких — рассеивание (дифракция) света.

Согласно закону Ламберта ослабление интенсивности параллельного пучка света, проходящего через аэрозоль данной толщины, выражается формулой:

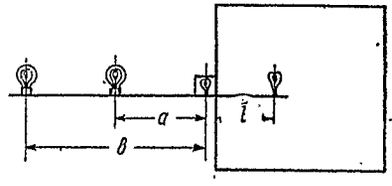
$$I = I_0\, e^{-k \cdot l}, \qquad (51)$$

где I — интенсивность ослабленного света;
I_0 — интенсивность света до прохождения через аэрозоль;
l — толщина слоя аэрозоля;
k — коэфициент ослабления.

Коэфициент ослабления зависит от природы дисперсной фазы аэрозоля. Для одного и того же аэрозоля коэфициент ослабления является функцией концентрации аэрозоля.



Фиг. 7а.



Фиг. 7б.

Коэфициент ослабления нетрудно определить опытным путем. Для этой цели фотометрируют свет от двух лампочек, одна из которых находится внутри дымовой камеры, другая — вне ее. Лампочка (фиг. 7б), расположенная внутри камеры, закреплена неподвижно на расстоянии l от стенки камеры, внешняя же лампочка может передвигаться. Когда дым в камере отсутствует, при фотометрировании внешняя лампочка займет положение, при котором расстояние лампочки от фотометра будет a. При наличии дыма в камере свет, поступающий от внутренней лампочки, при прохождении через толщу дыма l будет ослабляться, поэтому для выравнивания освещенности полей фотометра внешнюю лампочку необходимо будет отодвинуть от фотометра на расстояние b. Расстояние b всегда должно быть больше расстояния a.

Так как интенсивность света (освещенность) для одного и того же источника света обратно пропорциональна квадрату расстояния, то для данного случая будем иметь:

$$\text{а) в отсутствии дыма в камере } I_0 = \frac{A}{a^2}, \qquad (52)$$

$$\text{б) при наличии дыма в камере } I = \frac{A}{b^2}, \qquad (53)$$

где A — сила света внешней лампочки, a и b — расстояния этой лампочки от фотометра в отсутствии и при наличии дыма в камере.

Разделив (53) на (52), получим:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{a}{b}\right)^2 \text{ или } I = I_0 \left(\frac{a}{b}\right)^2. \qquad (54)$$

Из сопоставления формул (51) и (54) следует равенство

$$e^{-k \cdot l} = \left(\frac{a}{b}\right)^2. \qquad (55)$$

В уравнении (55) все величины известны из опыта за исключением k. Разрешая уравнение (55) относительно k, получим:

$$k = 4{,}606\, \frac{\lg \frac{b}{a}}{l}. \qquad (56)$$

Коэфициент ослабления определяет собой так называемую просматриваемость, под которой понимают расстояние в дымовом облаке от наблюдателя до наблюдаемого объекта при условии, когда последний становится невидимым.

Просматриваемость по Кошмайдеру[1] выражается формулой:

$$S = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{\varepsilon}, \qquad (57)$$

где S — просматриваемость в $см$, k — коэфициент ослабления в $см^{-1}$, ε — порог ощущения нормального человеческого глаза.

Для величины ε принимается значение, равное 0,01. В таком случае формула Кошмайдера примет вид:

$$S = \frac{4{,}606}{k}. \qquad (58)$$

С падением концентрации аэрозоля уменьшается коэфициент ослабления, следовательно, просматриваемость при этом возрастает.

Нейтральные (маскирующие) аэрозоли чаще всего образуются методом химической конденсации. В качестве примеров можно привести образование тумана серной кислоты и фосфорного дыма. Испаряющийся серный ангидрид при взаимодействии с водяными парами, находящимися в атмосфере, образует серную кислоту, пары которой, конденсируясь, дают капельки тумана H_2SO_4. Серная кислота, будучи гигроскопичной, в свою очередь поглощает влагу воздуха с образованием капелек тумана разбавленной серной кислоты.

Механизм образования фосфорного дыма состоит в следующем: при сгорании фосфора образуется фосфорный ангидрид, который с влагой воздуха дает фосфорную кислоту. Фосфорная кислота подобно серной поглощает влагу воздуха, также образуя при этом капельки тумана разбавленной фосфорной кислоты.

Так как основой для образования аэрозоля является молекула (или точнее — группа молекул) дымообразователя, то совершенно очевидно, что из одного и того же весового количества различных дымообразователей может быть получено различное количество дыма одинаковой маскирующей силы.

---

[1] Gerl. Beit. zur Geophysik, I, *45*, 35 (1935).
Формула Кошмайдера справедлива при условии, когда в разбавленном аэрозоле находится равномерно освещенный черный предмет.

Американские авторы предложили для сравнения маскирующих свойств различных дымообразователей термин «total obscurity power» (TOP), что означает: «полная маскирующая способность». Под этим подразумевается произведение объема дыма, полученного из единицы веса дымообразователя, на плотность дыма. Здесь под плотностью дыма понимается обратная величина просматриваемости стандартной 40-ваттной электролампы Мазда. Следовательно:

$$\text{TOP} = \frac{V}{S}\ м^2/кг, \qquad (59)$$

где V — объем дыма в $м^3$, полученного из 1 *кг* дымообразователя;
S — просматриваемость в метрах;
TOP — полная маскирующая способность в $м^2/кг$.

Физически полная маскирующая способность означает площадь в $м^2$, могущую быть закрытой дымом, полученным из 1 *кг* дымообразователя, при условии, что сквозь слой такого дыма не просматривается 40-ваттная электролампа Мазда.

Ниже приводятся величины TOP для некоторых дымообразователей по данным Прентисса [1].

Таблица 21

Полная маскирующая способность (TOP) для различных дымообразователей

Дымообразователь	TOP в $м^2/кг$	Дымообразователь	TOP в $м^2/кг$
Фосфор белый	1030	Хлорсульфоновая кислота с аммиаком . .	360
Четыреххлористый титан с аммиаком	680	Четыреххлористый кремний	335
Серный ангидрид . . .	670	Хлорсульфоновая кислота	310
Серный ангидрид в хлорсульфоновой кислоте [2]	570	Раствор четыреххлористого титана в дихлорэтане	272
Соляная кислота с аммиаком	560	Хлористый сульфурил .	268
Четыреххлористый кремний с аммиаком . .	440	Хлор с аммиаком . . .	168
Четыреххлористый титан	435	Трехххлористый мышьяк	103
Олеум	420	Сырая нефть	45
Четыреххлористое олово	415		

Глава 3

ФОСГЕН И ДИФОСГЕН

Фосген как боевое отравляющее вещество был впервые применен немцами во время мировой войны, осенью 1915 г., на французском фронте.

[1] Chemicals in War, стр. 246, 1937.

[2] Такая смесь с уд. в. 1,91 и $t°$ плавления —30° С под маркой FS принята на вооружение в США.

По своему токсическому действию фосген представляет собою удушающее отравляющее вещество, которое действует через органы дыхания, вызывая специфические изменения в тканях легких. При небольших концентрациях фосген не обладает раздражающим действием на глаза и слизистые оболочки.

Смертельные концентрации фосгена, найденные экспериментально, выражаются в 0,15—0,18 *мг/л* (для кошек) и 0,5 *мг/л* (для собак) (Вейль).

Характерным при отравлении фосгеном является то, что при действии небольших концентраций симптомы отравления начинают появляться лишь через некоторое время (4—6 час.). После этого «скрытого периода» ухудшается общее состояние организма, появляется кашель, одышка, начинается отек легких.

Отек легких, постепенно увеличиваясь, примерно через сутки после отравления достигает наибольшей степени. С постепенным изменением в легких нарушается газообмен и развиваются явления кислородного голодания организма. При отравлении большими концентрациями фосгена процесс развивается более бурно.

Вплоть до второй половины 1917 г. единственным методом применения фосгена (преимущественно в смеси с хлором) был газобаллонный выпуск волнами. К концу войны фосген стали применять и в артиллерийских снарядах. Этот способ применения в противоположность газобаллонному выпуску мало зависит от метеорологических условий. Поэтому фосген стал основным нестойким ОВ для снаряжения артиллерийских химических снарядов во всех капиталистических армиях. Начиная со второй половины 1917 г., широкое развитие получило также применение фосгена при помощи газометов и минометов. В этих случаях вполне возможно создание таких высоких концентраций фосгена, при которых защита от него будет крайне затруднена. Наконец, имеются большие возможности для использования фосгена авиацией в авиационных бомбах крупных калибров.

Как вещество фосген известен уже давно. Впервые он был получен английским химиком Джоном Дэви еще в 1812 г. из окиси углерода и хлора на солнечном свету. В последующее время были предложены и другие способы получения фосгена, из которых наиболее важным оказался способ получения Патерно из окиси же углерода и хлора в присутствии катализатора — животного или активированного угля.

В силу своих ценных боевых свойств — высокой токсичности, большой плотности по отношению к воздуху и доступности получения в больших количествах — фосген в прошлую войну играл довольно значительную роль. Об этом свидетельствует хотя бы то, что из общего количества ОВ, произведенных за время войны, исчисляемого примерно в 150 000 *т*, на долю фосгена приходится около 40 000 *т*. За период войны 1914—18 гг. данные по производству фосгена по отдельным странам в тоннах следующие:

Германия		11000
Франция		16000
Англия	около	8000
США	»	2000

1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСГЕНА

Фосген при обычных условиях представляет собой бесцветный газ со специфическим запахом.

Плотность фосгена по отношению к воздуху равна 3,5. При 8,2° фосген сгущается под атмосферным давлением (756,4 *мм*) в бесцветную легкоподвижную, тяжелую жидкость [1].

Удельный вес жидкого фосгена при различных температурах приводится в табл. 22.

Таблица 22

$t°$ C	—40	—30	—20	—10	0	10	20	30
d	1,5011	1,4815	1,4615	1,4411	1,4203	1,3987	1,3760	1,3518

$t°$ C	40	50	60
d	1,3262	1,3000	1,2734

Коэфициент [1, 2, 3] кубического расширения жидкого фосгена α при различных температурах равен:

$$\alpha_{10} = 0{,}001561;$$
$$\alpha_{30} = 0{,}001771;$$
$$\alpha_{60} = 0{,}002221.$$

Технический фосген часто слегка окрашен в желтовато-зеленый цвет.

Упругость паров фосгена для различных температур приводится в следующих таблицах.

Таблица 23

Упругость [4] паров фосгена при низких температурах, в *мм* рт. ст.

$t°$ C	—86,41	—64,03	—40,26	—31,28	—27,34	—26 56	—22,47	—19,43
p *мм* Hg	2,0	21,4	32,8	126,6	160,0	176,5	203,3	232,3
$t°$ C	—17,09	—14,62	—11,84	—10,38	—8,29	—5,18	—2,34	0
p *мм* Hg	261,2	296,1	334,5	354,4	394,8	446,5	428,6	556,5

[1] Emmerling, Lengyel, B., *2*, 547 (1869).
[2] Bekmann, Junker, Z. angew. Chemie, *55*, 371.
[3] Perkin, Soc., *65*, 420.
[4] Germann Taylor, Am. Soc., *48*, 1154 (1926).

Таблица 24

Упругость [1, 2] паров фосгена при высоких температурах в атмосферах

$t°$ C	+7,95	+10	+20	+30	+40	+50	+60	+70	+80	+90
p *атм.*	1,00	1,08	1,55	2,17	2,47	3,99	5,25	6,81	8,68	10,94

$t°$ C	+100	+110	+120	+130	+140	+150	+160	+180	+182
p *атм.*	13,6	16,7	20,3	24,4	29,1	34,4	40,4	47,0	54,4

Критическая температура фосгена 182,3°.

Критическое давление 56 *ат*.

Упругость паров фосгена в *мм* рт. ст. для интервала температур от —90 до +25° может быть вычислена по следующей формуле:

$$\lg p = 7{,}460 - \frac{1289{,}25}{T_{\text{абс}}}.$$

Для более высоких температур упругость паров в атмосферах вычисляется по формуле:

$$\lg p = 4{,}4659 - \left(\frac{1207{,}9}{T}\right) \cdot \left(\frac{13297}{T^2}\right).$$

Удельная теплоемкость [3] жидкого фосгена $C_{\text{жидк}} = 0{,}243$ *кал/г*.

Скрытая теплота испарения жидкого фосгена равна около 50 *кал*.

При очень низких температурах фосген застывает в бесцветную кристаллическую массу с $t°$ плавления минус 118° С (по другим данным — минус 120° или минус 126°) [4].

Теплота образования фосгена из окиси углерода и хлора равна 26140 *кал*.

Растворимость фосгена [5, 6] в воде незначительна: два объема фосгена (газообразного) растворяются в одном объеме воды.

Фосген хорошо растворяется в треххлористом мышьяке (100 объемов $COCl_2$ в одном объеме $AsCl_3$), однохлористой сере S_2Cl_2 и во многих органических растворителях: ледяной уксусной кислоте, хлороформе и т. д.

[1] Никитин, Ж. Р. Х. О., *5*, 247 (1920).
[2] Perry, Porter, Am. Soc., *48*, 299 (1926).
[3] Tink, Bouila, Journ. Ph. Ch., *37*, 1135 (1933).
[4] Erdmann, A., *362*, 148.
[5] Berthelot, Bull. (2), *13*, 15; A., *156*, 228 (1870).
[6] Friedel, Crafts, Ador, B., *10*, 1856.

Растворимость фосгена в одном объеме некоторых органических растворителей при различных температурах приводится в табл. 25.

Таблица 25

Растворимость фосгена в различных растворителях (объемы газообразного фосгена в 1 объеме растворителя)

Название растворителя	t° C	Растворимость $COCl_2$ в 1 объеме	t° C	Растворимость $COCl_2$ в 1 объеме	t° C	Растворимость $COCl_2$ в 1 объеме	t° C	Растворимость $COCl_2$ в 1 объеме
Толуол	17	244,7	23,5	124,2	30,5	79.39	31,5	79,38
Ксилол	12,3	457,3	16.4	225,6	16,9	217,9	23,8	103,4
Нитробензол	16,8	106.4	—	—	—	—	—	—
Хлорнафталин	17	104.5	—	—	—	—	—	—
Хлорбензол	12,3	422,1	16,6	204,1	16,7	191	24,2	99,9
Тетрахлорэтан	16,8	149,7	25,1	89.4	29,9	24,9	—	—
Керосин с t° кипения 180—280°	12,3	263 8	15,8	163,1	16.7	143,4	22,4	79,5
	23,7	71,2	29,4	49,2	30	48,6	—	—

Жидкий фосген в свою очередь является хорошим растворителем для многих веществ, в частности для хлора, иприта, хлорпикрина и дифенилхлорарсина.

Экзотермическая реакция образования фосгена из хлора и окиси углерода является обратимой; частичный распад фосгена становится заметным уже около 200°, а при температуре около 800° фосген диссоциирует нацело.

Степень диссоциации фосгена при различных температурах приведена на фиг. 8 и в табл. 26 [1, 2].

Таблица 26

t° C	208	309	400	505	600	800
% разложившегося $COCl_2$	0,83	5,61	21,36	67,19	91	100

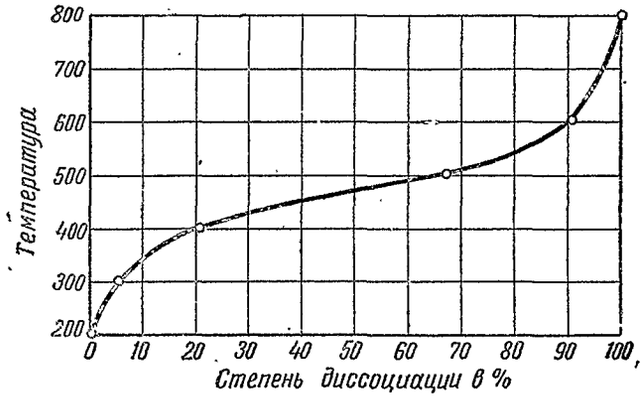
2. ОБЩИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСГЕНА

Наиболее старым способом получения фосгена является реакция соединения окиси углерода с хлором на свету. Именно таким путем фосген впервые был получен Дэви [3, 4]. Эта фотохимическая реакция много изучалась теоретически, причем предложены схемы цепного механизма реакции.

[1] Bodenstein, Dunnant, Z. phys. Chem., *61*, 437 (1907).
[2] Bodenstein, Plant, Z. phys. Chem., *110*, 339 (1924).
[3] Davy, Transact. Roy. Soc., 144 (1812).
[4] Wilm, Wischin, A., *147*, 151.

Гораздо удобнее получается фосген из окиси углерода и хлора в присутствии твердых катализаторов — платины и угля. С тех пор как в 1878 г. Патерно [1] показал, что для получения фосгена можно применять наиболее дешевый катализатор, активированный или животный уголь, этот метод стал наиболее распространенным для промышленного изготовления фосгена. Механизм этой реакции недостаточно изучен и поэтому не вполне ясен. Реакция образования обратима:

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2 + 26{,}14\ ккал.$$



Фиг. 8. Кривая диссоциации фосгена.

Фосген может быть получен путем окисления некоторых хлорсодержащих органических соединений, например: $CHCl_3$, CCl_4, $CCl_3—C\overset{O}{\underset{H}{<}}$. Незначительное образование фосгена наблюдается уже при окислении хлороформа (при хранении) или хлораля кислородом воздуха [2]:

$$1.\ CHCl_3 + O \rightarrow COCl_2 + HCl$$

$$2.\ CCl_3—C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 2O \rightarrow COCl_2 + HCl + CO_2$$

С более значительными выходами, достигающими 65—70%, получается фосген при окислении хлороформа хромовой смесью по уравнению [3, 4]:

$$2CHCl_3 + 3O \rightarrow 2COCl_2 + H_2O + Cl_2$$

Если при получении фосгена путем окисления хлорированных органических соединений исходным материалом служит четыреххлористый углерод, то в качестве окислителя практически чаще всего применяют дымящую серную кислоту — олеум — с различным со-

[1] Paterno, B., *11*, 1838 (1878).
[2] Adrian, C., 1903, II, 306.
[3] Emmerling, Lengyel, B., *2*, 547 (1869).
[4] Erdmann, B., *26*, 1993 (1893).

держанием серного ангидрида [1]. При применении высокопроцентного олеума (60—80%) реакция протекает при температуре 70—80°; при этом получаются фосген и хлористый сульфурил, который с избытком SO_3 образует пирохлористый сульфурил [2]:

$$1.\ SO_3 + CCl_4 \rightarrow COCl_2 + SO_2Cl_2$$

$$2.\ SO_2Cl_2 + SO_3 \rightarrow S_2O_5Cl_2$$

Суммарно: $$CCl_4 + 2SO_3 \rightarrow COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

При меньшем содержании серного ангидрида в олеуме (45%) [3] реакцию ведут при более высокой температуре, и получающийся хлористый сульфурил с серной кислотой превращается в хлорсульфоновую кислоту:

$$1.\ CCl_4 + SO_3 \rightarrow COCl_2 + SO_2Cl_2$$

$$2.\ SO_2Cl_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HO - SO_2 - Cl$$

Суммарно: $$CCl_4 + H_2SO_4 \cdot SO_3 \rightarrow COCl_2 + 2HO - SO_2 - Cl$$

По исследованиям Оддо[4] при реакции четыреххлористого углерода с высокопроцентным олеумом в качестве промежуточного вещества образуется нестойкий продукт $O_2S\begin{matrix}O-CCl_2-O\\Cl\qquad\quad Cl\end{matrix}SO_2$, который в дальнейшем при t=70° распадается на пиросульфурилхлорид $S_2O_5Cl_2$ и фосген.

Четыреххлористый углерод можно окислять некоторыми легко восстанавливаемыми окислами металлов. Реакция протекает при высокой температуре с образованием фосгена и хлорида соответствующего металла. Так, например, нагревая CCl_4 с окисью цинка при t=300—400° получают фосген [5]:

$$CCl_4 + ZnO \rightarrow COCl_2 + ZnCl_2$$

Небольшие количества фосгена получаются при нагревании четыреххлористого углерода с фосфорным ангидридом [6] в запаянных трубках. Реакция протекает по схеме:

$$2CCl_4 + P_2O_5 \rightarrow 2POCl_3 + CO_2 + COCl_2$$

Фосген образуется при пропускании паров четыреххлористого углерода в смеси с окисью углерода или углекислым газом над пемзой, нагретой до 350° [7]:

$$1.\ 2CO + 2CCl_4 \rightarrow 2COCl_2 + C_2Cl_4$$

$$2.\ CO_2 + CCl_4 \rightarrow 2COCl_2$$

[1] Schutzenberger, C. R., *69*, 352 (1869); A., *154*, 375 (1870).
[2] Mauguin, Simon, C. R., *169*, 34 (1919).
[3] Grignard, Urbain, C. R., *169*, 17 (1919).
[4] Oddo, Sconzo, Gaz. chim. It., *57*, 83 (1927); C., 1927, I, 2.
[5] Schutzenberger, C. R., *66*, 748. CCl_4 применяется для тушения пожаров, особенно при тушении горящих органических жидкостей (бензин, бензол и т. п.). При этом всегда наблюдается образование за счет окисления CCl_4 кислородом воздуха значительных количеств ядовитого фосгена.
[6] Gustavson, B., *5*, 30.
[7] Schutzenberger, C. R., *66*, 748.

Берцелиус получил фосген действием царской водки на сероуглерод. Другие авторы получили фосген действием хлорноватистого ангидрида на сероуглерод [1]:

$$CS_2 + 3Cl_2O \rightarrow COCl_2 + 2SOCl_2$$

С небольшим выходом фосген был получен Густавсоном путем нагревания кальцинированной соды с пятихлористым фосфором. Реакция протекает по уравнению [2]:

$$Na_2CO_3 + 2PCl_5 \rightarrow 2NaCl + 2POCl_3 + COCl_2$$

Фосген образуется также при нагревании в электрической печи смеси, состоящей из окиси кальция, хлористого кальция и угля [3]:

$$CaO + CaCl_2 + 5C \rightarrow COCl_2 + 2CaC_2$$

Образование фосгена наблюдается иногда при термическом распаде органических соединений, содержащих группы CCl_3-; CCl_3O-:

$$1.\ CCl_3COOH \rightarrow CO + COCl_2 + HCl$$ [4]

$$2.\ \begin{matrix}COOCCl_3\\|\\COOCCl_3\end{matrix} \rightarrow 3COCl_2 + CO$$ [5]

$$3.\ CCl_3NO_2 \rightarrow COCl_2 + NOCl$$ [6]

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСГЕНА

Фосген можно рассматривать как производное угольной кислоты $C{=}O\begin{matrix}/OH\\\backslash OH\end{matrix}$. Если представить, что в угольной кислоте один гидроксил заменен на атом хлора, то получился бы неполный хлорангидрид угольной кислоты $C{=}O\begin{matrix}/Cl\\\backslash OH\end{matrix}$, так называемая хлоругольная кислота.

Однако, как известно, при одном углеродном атоме галоид и гидроксил одновременно находиться не могут, и это вещество при попытках его получения тотчас же распадается.

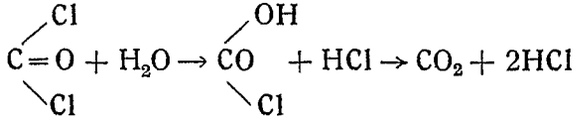
Хотя сама хлоругольная кислота и не существует, но известен целый ряд ее производных, например, эфиры хлоругольной кислоты $C{=}O\begin{matrix}/Cl\\\backslash OR\end{matrix}$, которые являются достаточно прочными веществами.

Если же в угольной кислоте обе гидроксильные группы замещены атомами хлора, то получается полный хлорангидрид этой кислоты $C{=}O\begin{matrix}/Cl\\\backslash Cl\end{matrix}$ — фосген.

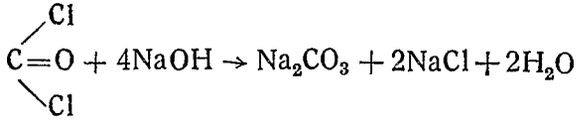
Реакции с водой и щелочами. Фосген, будучи по своей химической природе хлорангидридом кислоты, обнаруживает все типичные реакции этого класса соединений. Так, например, он раз-

[1] Schutzenberger, B., *3*, 219.
[2] Gustavson, B., *3*, 990.
[3] Michaiske, Chem. Ztg., *27*, 901 (1903).
[4] Benrath, A., *382*, 224.
[5] Cahours, Ann. ch. (3), *19*, 344; A., *64*, 313.
[6] Gardner, Fox, Soc., *115*, 1189 (1919).

лагается водой на угольный ангидрид и хлористый водород по уравнению [1]:

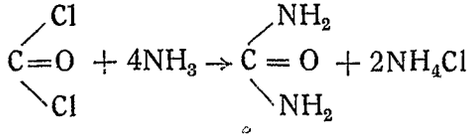


На холоду скорость реакции невелика, и гидролиз протекает довольно медленно, при нагревании же и в присутствии щелочей реакция значительно ускоряется. Щелочами фосген разлагается по следующему уравнению:



То обстоятельство, что скорость гидролиза фосгена на холоду незначительна, позволяет применять его в качестве боевого химического вещества, так как влагой, находящейся в воздухе, при обычных условиях применения практически он почти не разлагается.

Реакции с аммиаком и аминами. Фосген легко и быстро реагирует с аммиаком [2]. При этом образуются главным образом мочевина и хлористый аммоний по уравнению:



Оба эти продукта — твердые вещества и при обычной температуре, выделяясь в газовой фазе в тонко-раздробленном состоянии, образуют дым. Побочно при этой реакции образуются в некотором количестве и другие более сложные вещества: биурет, циамелид и т. д. [3, 4, 5, 6].

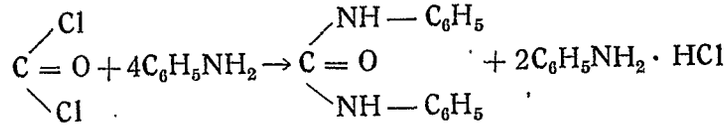
Мочевина представляет собой твердое вещество, кристаллизующееся из воды в виде длинных плоских призм с $t°$ плавления 133°. При осторожном нагревании в вакууме она может быть перегнана, а при сильном нагревании под обыкновенным давлением она разлагается.

Мочевина легко растворяется в воде и спирте. С кислотами она образует соли такого состава: $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, а с солями легких и тяжелых металлов — комплексные соединения.

Первичные амины, как жирные, так и ароматические, реагируют с фосгеном аналогично, с образованием соответствующих производных

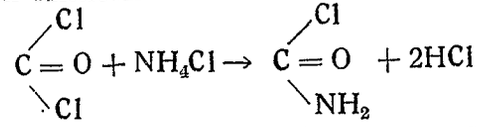
[1] Berthelot, Bull. (2), *13*, 15; A., *156*, 228.
[2] Natanson, A., *98*, 288 (1856).
[3] Hantsch, Stuer, B., *38*, 2326 (1905).
[4] Bouchardt, C. R., *69*, 961; A., *154*, 354 (1869).
[5] Werner, Carpenter, Soc., *113*, 697 (1918).
Fosse, Graeve, Thomas, C. R., *202*, 1544 (1936).

мочевины. Так, при пропускании фосгена в насыщенный водный раствор анилина (анилиновая вода) выделяются очень трудно растворимые в холодной воде белые кристаллы дифенилмочевины, образующейся по уравнению [1, 2]:

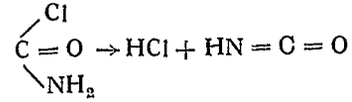


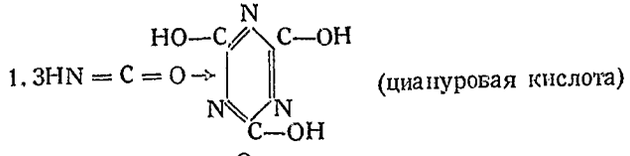
Дифенилмочевина кристаллизуется из спирта в виде ромбических призм и плавится при 235°. (О применении этой реакции для аналитических целей см. качественное и количественное определение фосгена.)

С аммонийными солями и с солями первичных аминов фосген реагирует при высокой температуре иначе. Например, при взаимодействии с хлористым аммонием при 300—400° образуется хлорангидрид карбаминовой кислоты [3]:

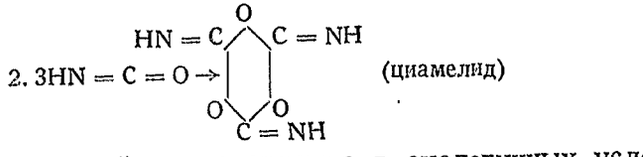


Хлорангидрид карбаминовой кислоты — бесцветная жидкость (иногда кристаллизуется) с резким раздражающим запахом. При 61—62° она частично может перегоняться, разлагаясь в большей своей части на хлористый водород и изоциановую кислоту, причем последняя тотчас же полимеризуется и превращается в циануровую кислоту или в циамелид:



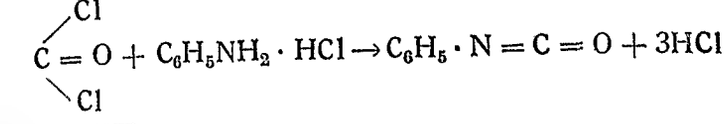


(циануровая кислота)



(циамелид)

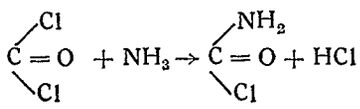
С солянокислой солью анилина в аналогичных условиях образуется фенилизоцианат [4]:



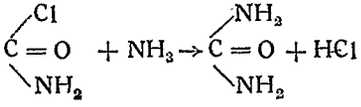
[1] Hofmann, A., *70*, 140 (1849).
[2] Hentschel, Journ. pr. Chem. (2), *27*, 499 (1883).
[3] Gatterman, Schmidt, B., *20*, 858; A., *244*, 30.
[4] Hentschel, B., *17*, 1285 (1889).

Фенилизоцианат—жидкость, вызывающая слезотечение и раздражение органов дыхания, кипящая при 166°. Это вещество легко разлагается водой и энергично реагирует со всеми веществами, содержащими активный водород (спирты, амины, фенолы и т. п.).

Можно на основании вышесказанного допустить, что реакция между фосгеном и аммиаком протекает, повидимому, таким образом, что сначала вступает во взаимодействие с фосгеном одна частица аммиака и образуется хлорангидрид карбаминовой кислоты:

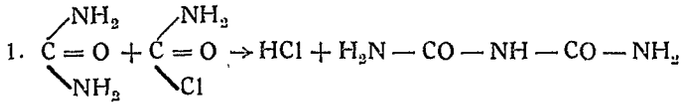


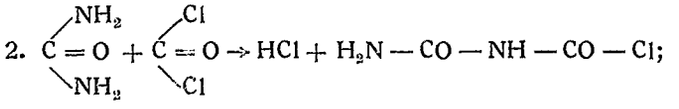
Этот промежуточный продукт в дальнейшем реагирует со второй частицей аммиака, превращаясь в мочевину по следующему уравнению:

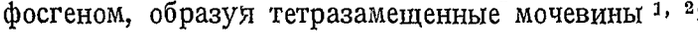


Однако наряду с этим, вследствие образующихся при реакции перегревов, происходит побочный распад хлорангидрида карбаминовой кислоты с выделением хлористого водорода и изоциановой кислоты, которая, как уже известно, превращается в конечном счете в цианурovую кислоту и циамелид.

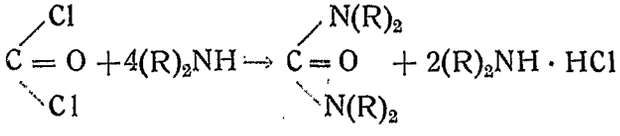
Образование биурета можно представить одним из следующих уравнений:







Вторичные амины в обычных условиях и при избытке амина реагируют с фосгеном, образуя тетразамещенные мочевины [1, 2]:



Третичные амины по общей схеме с фосгеном не реагируют. При взаимодействии с фосгеном они образуют иногда довольно устойчивые продукты присоединения. Из таких продуктов интересен плохо

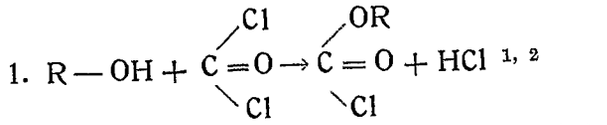
[1] Michler, B., *8*, 1665.

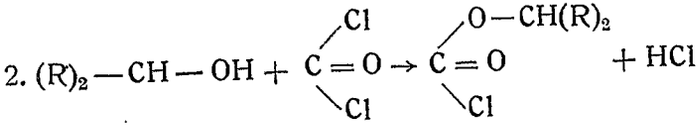
[2] Michler, Escherich, B., *12*, 1163. Практическое применение находят продукты, получаемые из вторичных жирно-ароматических аминов (напр., монометиланилина) под названием «централитов», применяемые как добавки при стабилизации пироксилиновых бездымных порохов.

изученный продукт присоединения фосгена к уротропину (гексаметилен-тетрамину) $[(CH_2)_6N_4] \cdot COCl_2$.

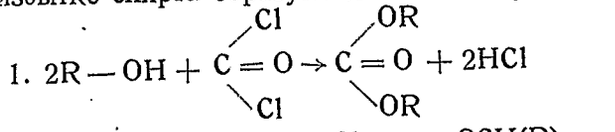
Реакции со спиртами и фенолами. Фосген реагирует со спиртами и фенолами, образуя в зависимости от соотношения реагирующих веществ или эфиры хлоругольной кислоты, или эфиры угольной кислоты (карбонаты).

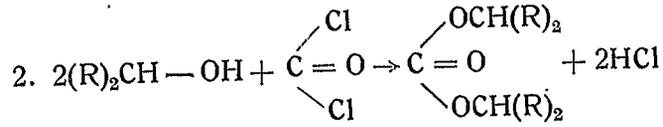
При избытке фосгена первичные и вторичные спирты образуют соответствующие хлоругольные эфиры по схеме:





При избытке спирта образуются соответствующие карбонаты [3]:

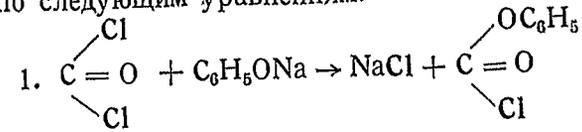


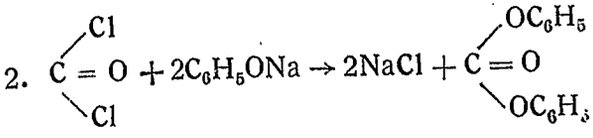


Хлоругольные и угольные эфиры получаются также действием фосгена на алкилнитриты $R-ONO$ [4].

В табл. 27 приведены температуры кипения и удельные веса некоторых хлоругольных эфиров и соответствующих карбонатов жирного ряда.

Если подействовать на фосген фенолом или фенолятом натрия, то образуется фениловый эфир хлоругольной кислоты [5] или дифенилкарбонат [6] по следующим уравнениям:





[1] Dumas, Ann. ch. (2), *54*, 226; A., *10*, 278.

[2] Dumas, Peligot, Ann. ch. (2), *58*, 52; A. *15*, 39.

[3] Röse, A., *205*, 229 (1880).

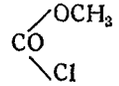
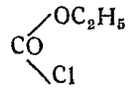
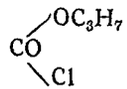
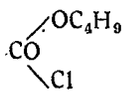
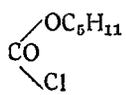
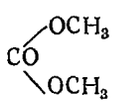
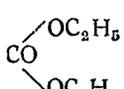
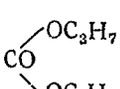
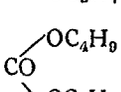
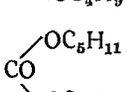
[4] Journ. pr. Chem. (2), *123*, 160 (1929).

[5] Barral, Morel, Bull. (3), *27*, 727 (1899).

[6] Bischoff, Hedenström, B., *35*, 3434 (1902).

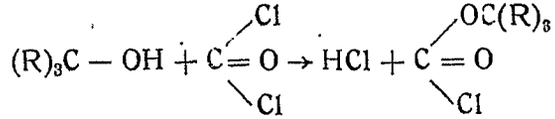
Фениловый эфир хлоругольной кислоты — жидкость с $t°$ кипения 97—98° при 22 *мм* рт. ст., а дифенилкарбонат — кристаллы с $t°$ плавления 78°.

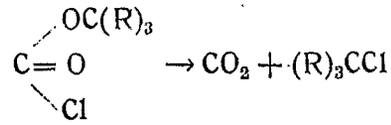
Таблица 27

Название	Формула	$t°$ кипения	d
Метиловый эфир хлоругольной кислоты . .		71,4	1,236
Этиловый » » » . .		93,1	1,389
Пропиловый » » » . .		115,2	1,094
Бутиловый » » » . .		140—141	
Изоамиловый » » » . .		154,3	1,032
Диметилкарбонат		90,6	1,069
Диэтилкарбонат		125,8	0,978
Дипропилкарбонат		168,2	0,968
Дибутилкарбонат		207	0,9244
Диизоамилкарбонат		228	0,912

Со многими третичными спиртами фосген реагирует, повидимому, так, что образующийся вначале соответствующий нестойкий

хлоругольный эфир затем распадается с выделением CO_2 по схеме:





Таким образом при действии фосгена на третичные спирты галоид становится на место гидроксила.

Здесь, вероятнее всего, идет реакция, аналогичная реакции между триарилкарбинолом и хлористым ацетилом:

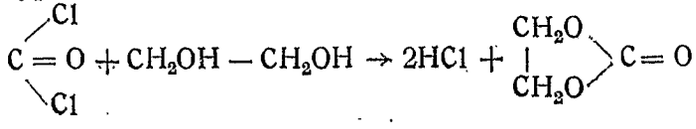
$$(C_6H_5)_3C - OH + CH_3COCl \rightarrow (C_6H_5)_3CCl + CH_3COOH,$$

объясняемая крайней нестойкостью образующихся сначала эфиров:

$$(C_6H_5)_3C - OH + CH_3COCl \rightarrow HCl + (C_6H_5)_3COOC - CH_3$$

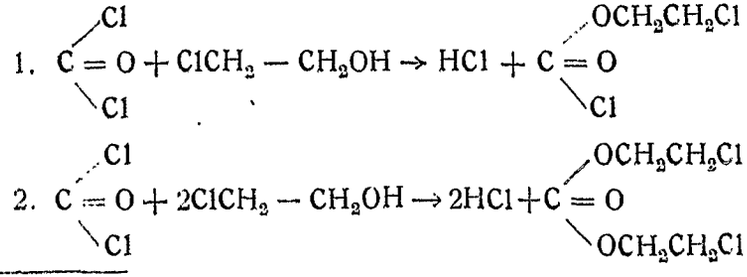
$$(C_6H_5)_3 \cdot CO \cdot OCCH_3 + HCl \rightarrow (C_6H_5)_3CCl + CH_3COOH$$

Двухатомные спирты образуют с фосгеном циклические карбонаты. Так, например, этиленгликоль реагирует с фосгеном по следующему уравнению [1, 2]:



Реакция протекает при взаимодействии жидкого фосгена с эквимолекулярным количеством гликоля при обычной температуре. Гликолькарбонат представляет собой игольчатые кристаллы с $t°$ плавления 38,5—39° и $t°$ кипения 236°, легко растворимые в воде, спирте, труднее — в эфире.

Галоидозамещенные этиленгликоля реагируют с фосгеном точно так же, как и спирты [3]. Так, при взаимодействии фосгена с этиленхлоргидрином получается или β-хлорэтиловый эфир хлоругольной кислоты, или ди-β-хлорэтилкарбонат по схеме:



[1] Nemirowski, Journ. pr. Chem. (2), *28*, 439.
[2] Vorländer, A., *280*, 187.
[3] Journ. pr. Chem., *123*, 160 (1929).

β-хлорэтиловый эфир — жидкость с $t°$ кипения 152,5° и d_4^{20} = = 1,3825, а ди-β-хлорэтилкарбонат кипит с частичным разложением при 240° и $p = 760$ *мм*. При $p = 18$ *мм* $t°$ кипения 115° и d_4^{20} = = 1,3506.

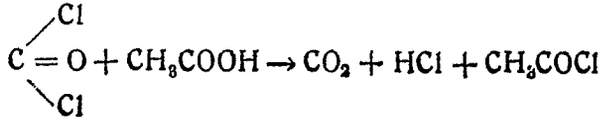
Из других реакций фосгена, типичных для хлорангидридов, можно остановиться на следующих.

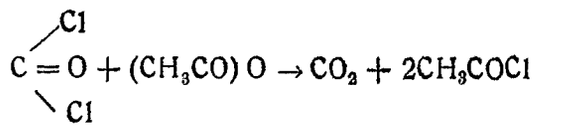
Как хлорангидрид неорганической кислоты (подобно PCl_3 и SO_2Cl_2 и т. п.), фосген реагирует с солями органических кислот, образуя, в зависимости от количественного соотношения вступающих в реакцию веществ, или хлорангидриды, или ангидриды этих кислот [1, 2]. Так, например, фосген реагирует с уксуснокислым натрием по одному из следующих уравнений:

$$COCl_2 + CH_3COONa \rightarrow CH_3COCl + CO_2 + NaCl$$
$$COCl_2 + 2CH_3COONa \rightarrow (CH_3CO)_2O + CO_2 + 2NaCl$$

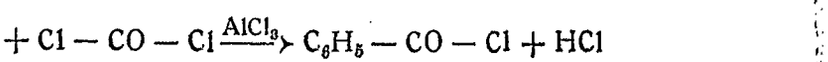
Аналогично получаются и производные пропионовой, масляной, бензойной и тому подобных кислот.

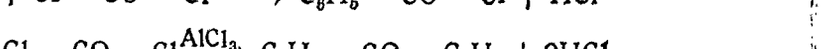
В самих кислотах или их ангидридах фосген на холоду сначала легко растворяется, при повышении же температуры идет образование хлорангидридов [3]:





С ароматическими углеводородами, эфирами фенолов, третичными ароматическими аминами и т. п. под влиянием таких катализаторов, как $AlCl_3$, $FeCl_3$, иногда даже $ZnCl_2$, $SnCl_4$, фосген реагирует по типу конденсаций Фриделя и Крафтса (и Цинке), образуя хлорангидриды кислот или кетоны по схемам [4,5]:

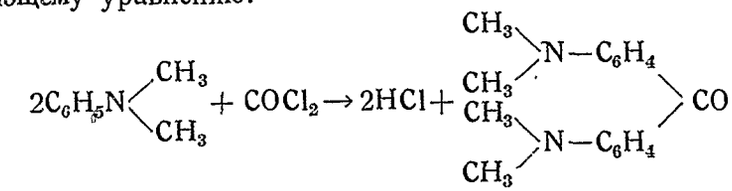




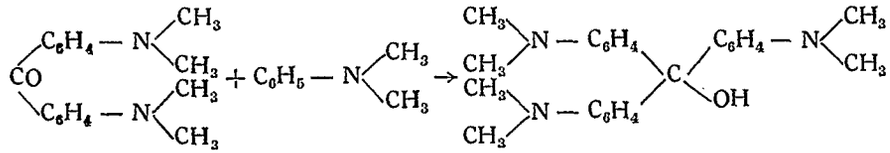
С безводным треххлористым алюминием фосген образует соединение состава: $2AlCl_3 \cdot 5COCl_2$, которое при нагревании до 30° распадается на фосген и сиропообразное вещество $2AlCl_3 \cdot 3COCl_2$, распадающееся в свою очередь при 55° на фосген и $2AlCl_3 \cdot COCl_2$. При температуре, равной 150°, происходит окончательное отщепление фосгена.

[1] Heftschel, B., *17*, 1285 (1884).
[2] Hofmann, Schoetensak, герм. пат. 29669.
[3] Kempf, Journ. pr. Chem. (2), *1*, 414 (1870).
[4] Friedel, Crafts, Ador, B., *10*, 1854; C. R., *85*, 673.
[5] Elbs, Journ. pr. Chem. (2), *35*, 465.
[6] Baud, C. R., *140*, 1688.

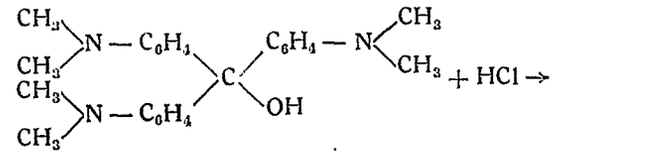
К типу реакции Фриделя и Крафтса принадлежит реакция образования так называемого кетона Михлера из диметиланилина и фосгена [1]. Эта реакция проводится в присутствии $ZnCl_2$ и протекает по следующему уравнению:

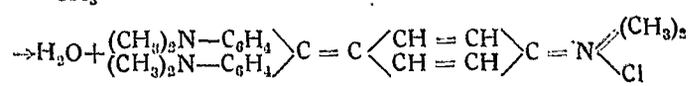


Кетон Михлера в присутствии хлорокиси фосфора может в свою очередь вступить в реакцию конденсации еще с одной частицей диметиланилина:



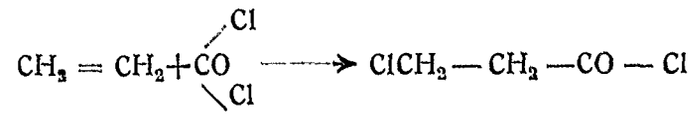
Образовавшийся гексаметилтриаминотрифенилкарбинол представляет собой бесцветное псевдооснование кристаллвиолета и в присутствии соляной кислоты превращается в окрашенную, имеющую хиноидную структуру соль:





Кетон Михлера служит исходным материалом для получения и некоторых других красителей, например, акридинового желтого, метилвиолета и т. п.

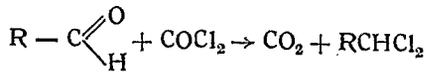
С небольшими выходами идет взаимодействие фосгена с этиленовыми углеводородами [2] в присутствии $AlCl_3$. Из этилена этим путем образуется хлорангидрид β-хлорпропионовой кислоты:



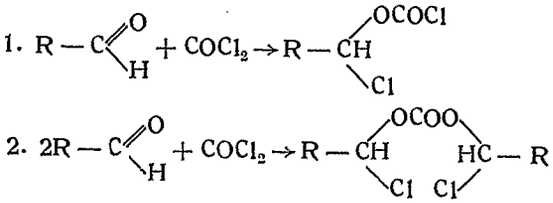
Подобно PCl_5 и $POCl_3$ фосген может реагировать с карбонильной группой альдегидов и кетонов [3, 4]. При нагревании фосгена с альдегидами при высоких

[1] Michler, B., *9*, 400.
[2] Клебанский, Чевычалов, Ж. О. Х., *5*, 535 (1935); амер. пат. 2028012 (1936); C., 1936, II, 866.
[3] Eckenroth, B., *18*, 518.
[4] Kempf, Journ. pr. Chem. (2), *1*, 414 (1870).

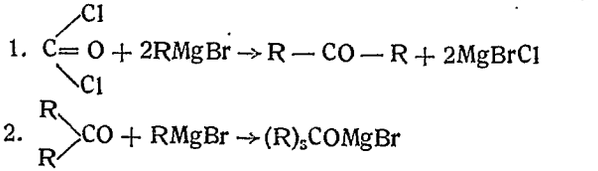
температурах в запаянных трубках происходит образование двугалоидных производных углеводородов по уравнению:



Однако при более низких температурах в присутствии хинолина или диэтиламина реакция протекает следующим образом:



Фосген вступает в реакцию Гриньяра с магнийорганическими соединениями, давая в зависимости от условий или третичные спирты, или кетоны [1]:



Фосген реагирует со многими металлами, хлорируя их, что, очевидно, связано с распадом его по уравнению [2]:

$$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$$

С натрием и калием взаимодействие идет уже при обыкновенной температуре весьма энергично. Цинк, медь и олово быстро разрушаются фосгеном на холоду.

Железо и железные сплавы на холоду стойки, но так как выше 70—90° железо начинает реагировать с сухим хлором, то при повышенной температуре, когда диссоциация фосгена становится заметной, железные материалы оказываются уже ненадежными.

Наиболее устойчив по отношению к фосгену свинец.

Окиси металлов при высоких температурах реагируют с фосгеном по следующей схеме [3]:

$$MeO + COCl_2 \rightarrow MeCl_2 + CO_2$$

Взаимодействие фосгена с безводной окисью алюминия, протекающее начиная с 400°, приводит к образованию безводного треххлористого алюминия:

$$Al_2O_3 + 3COCl_2 \rightarrow 3CO_2 + 2AlCl_3$$

Аналогично ведут себя и сульфиды металлов, которые реагируют с фосгеном при 400—500° по следующему уравнению [4]:

$$MeS + COCl_2 \rightarrow MeCl_2 + COS$$

[1] Grignard, C. R., *136*, 816.
[2] Davy, Transact. Roy. Soc., 146 (1812).
[3] Chauvenet, C. R., *152*, 89.
[4] Chauvenet, C. R., *152*, 1250.

Фосген может реагировать при температурах 200—400° с сернистым газом, давая главным образом тионилхлорид [1]; реакция идет в присутствии активированного угля:

$$COCl_2 + SO_2 \rightarrow CO_2 + SOCl_2$$

Тионилхлорид частично претерпевает дальнейшие превращения:

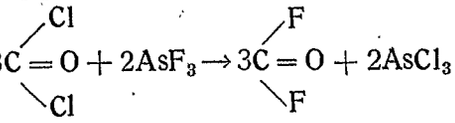
$$2SOCl_2 \rightarrow SO_2Cl_2 + SCl_2$$
$$2SCl_2 \rightarrow S_2Cl_2 + Cl_2$$

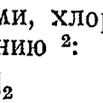
Весьма мало изучены реакции обмена галоида у фосгена. К их числу можно отнести реакцию с иодистым натрием (в абсолютном ацетоновом растворе). Иодфосген, который при этом должен образоваться, тотчас же количественно распадается с выделением иода.

4. АНАЛОГИ ФОСГЕНА

Кроме хлорангидрида угольной кислоты — фосгена, получены также и другие галоидангидриды угольной кислоты.

При действии фтористого мышьяка на фосген образуется газообразное вещество — фторфосген [2] с $t°$ кип. — 83° и $t°$ плавл. — 114°.

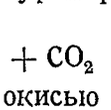




Бромфосген представляет собой бесцветную, жидкость, кипящую с частичным разложением при $t° = 64—65°$ с $d_4^{15} = 2{,}45$. Если охладить бромфосген до температуры ниже минус 80°, то он застывает в бесцветную твердую массу.

Бромфосген получается окислением CBr_4 концентрированной H_2SO_4 или окислением бромоформа смесью двухромовокислого калия с серной кислотой, а также реакцией непосредственного соединения окиси углерода с бромом в присутствии $AlCl_3$ (и при тихом электрическом разряде) [3, 4, 5].

Бромфосген — вещество токсичное, и хотя водой омыляется значительно медленнее фосгена, но легко распадается на бром и CO.



Смешанный хлорбромангидрид-хлорбромфосген — бесцветная, слегка желтоватая жидкость с $t°$ кипения 25° и $d_4^{15} = 1{,}82$.

Хлорбромфосген образуется путем нагревания равных количеств фосгена и $AlBr_3$ при температуре 140—145°, а также при продолжительном нагревании фосгена с двойным количеством BBr_3 при 150° [6].

[1] C., 1905, II, 214; герм. пат. 284935.
[2] Steinkopf, Herold, Journ. pr. Chem., *101*, 79 (1920).
[3] Besson, C. R., *120*, 190 (1894).
[4] Rosenmund, Döring, Archiv der Pharm., *266*, 277 (1928).
[5] Schumacher, Lenher, B., *67*, 1671 (1928).
[6] Bartal, A., *345*, 334 (1906).

Иодфосген COJ_2 получается реакцией $COCl_2$ с HJ, а также путем окисления CJ_4 и представляет собой крайне непрочное вещество, быстро распадающееся на окись углерода и иод.

Из аналогов фосгена, у которых хлор замещен на цианогруппу, можно себе представить два: $C(=O)(CN)_2$ (I) — динитрил мезоксалевой кислоты и $C(=O)(CN)Cl$ (II) — хлорангидрид цианмуравьиной кислоты.

Соединение (I) сравнительно недавно синтезировано [1] и представляет собою бесцветную жидкость с $t°$ кипения 65,5° при 750 *мм*. При сильном охлаждении застывает в твердую массу, плавящуюся при минус 36°. Динитрил мезоксалевой кислоты получен следующим путем. Диизонитрозоацетон действием уксусного ангидрида сначала превращался в плавящееся при 81° ацетильное производное

$$HON = CH \cdot CO \cdot CH = NOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot ON = CH \cdot COCH = NO \cdot CO \cdot CH_3$$

Последнее вещество при нагревании до 100—110° отщепляет одну молекулу уксусной кислоты, превращаясь в ацетоксииминоацетилцианид, который при дальнейшем нагревании до 160° разлагается на уксусную кислоту и $C(=O)(CN)_2$

$$CH_3 \cdot CO \cdot ON = CH \cdot CO \cdot CH = NO \cdot COCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3COON = CH \cdot CO \cdot CN \rightarrow CH_3COOH + C(=O)(CN)_2$$

При взаимодействии солей синильной кислоты с фосгеном реакция протекает совершенно в ином направлении. Так, обрабатывая фосген цианистым калием, Неф [2] получил твердое вещество, строение которого, по его мнению, следующее:

$$KN = C(Cl) - CO - C(Cl) = NK$$

Цианистое серебро реагирует с фосгеном, образуя хлористое серебро, хлорциан и окись углерода по уравнению:

$$COCl_2 + AgCN \rightarrow AgCl + CO + CN - Cl$$

Соединение (II) представляет собой легко разлагаемую водой жидкость с $t°$ кипения 126—128°; получается оно следующим образом.

[1] Malachowski, Jurkiewicz, Wojtowicz, B. *70*, 1012 (1937).
[2] Nef, A., *287*, 309 (1895).

Действием аммиака на диэтиловый эфир щавелевой кислоты получается оксамэтан, который хлорангидридом фталевой кислоты превращается в хлорангидрид цианмуравьиной кислоты [1]:

1. $(CO-OC_2H_5)_2 + NH_3 \rightarrow CO(NH_2)-CO-OC_2H_5 + C_2H_5OH$

2. $CO(NH_2)-CO-OC_2H_5 + C_6H_4(COCl)_2 \rightarrow C(=O)(CN)Cl + C_6H_4(COOH)(COOC_2H_5) + HCl$

Интересными по своему физиологическому действию веществами являются соединения, содержащие вместо карбонильной группы $>C=O$ оксимную группировку атомов $>C=N-OH$, а именно, оксимы фосгена и некоторых его аналогов:

1. $Cl_2C=N-OH$ дихлорформоксим, 2. $ClC(CN)=N-OH$ цианхлорформоксим и 3. $HClC=N-OH$ монохлорформоксим. Эти вещества помимо удушающих свойств обладают еще и кожным действием.

Дихлорформоксим или фосгеноксим непосредственным воздействием гидроксиламина на фосген не образуется, и в 1929 г. впервые был получен восстановлением трихлорнитрозометана $CCl_3 - NO$ [2]. В 1932 г. был описан более простой, дающий 65%-ный выход, способ получения фосгеноксима — действием хлора на гремучую ртуть (соль гремучей кислоты), взвешенную в полунормальной соляной кислоте [3].

Реакция протекает таким образом, что сначала хлор присоединяется к двухвалентному углероду гремучей ртути по уравнению:

$$(C=NO)_2Hg + 2Cl_2 \rightarrow Cl_2C=N-O-Hg-O-N=CCl_2$$

Затем получающийся меркурид дихлорформоксима гидролизуется с образованием дихлорформоксима:

$$(Cl_2C=NO)_2Hg + H_2O \rightarrow 2\,Cl_2C=N-OH + HgO$$

Фосгеноксим представляет собой кристаллическое вещество с $t°$ плавления 39—40° и $t°$ кипения 129°; водой почти не гидролизуется, давая с ней кристаллические гидраты; легко разрушается щелочами. Если на гремучую ртуть в кислой среде подействовать

[1] Ott, Chem. Ztg., *50*, 448 (1926).
[2] Prandtl, Sennewald, B., *62*, 1754 (1929).
[3] Endres, B., *65*, 65 (1932).

хлорцианом, то получается цианхлорформоксим — кристаллическое вещество с $t°$ плавления 56°:

$$(C=NO)_2Hg + 2ClCN \rightarrow \left(\begin{matrix}Cl\\CN\end{matrix}\!\!>C=NO\right)_2 Hg$$

$$\left(\begin{matrix}Cl\\CN\end{matrix}\!\!>C=NO\right)_2 Hg + H_2O \rightarrow 2\begin{matrix}Cl\\CN\end{matrix}\!\!>C=N-OH + HgO$$

Монохлорформоксим получается обработкой гремучего серебра охлажденной соляной кислотой (1 часть HCl и 1 часть H_2O) [1]:

$$C=NOAg + 2HCl \rightarrow AgCl + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!\!>C=NOH$$

Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, расплывающееся при комнатной температуре, а при 40° распадается с выделением CO и солянокислого гидроксиламина.

5. ТЕХНИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСГЕНА

Фосген как технический продукт впервые получил значение около 1886 года. К этому времени относятся работы эльзасского химика Михлера, касавшиеся синтеза красителей ряда трифенилметана. Эти синтезы основаны на получении из диметиланилина и фосгена так наз. кетона Михлера. Производство фосгена было впервые поставлено в заводском масштабе в 1887 г. в Швейцарии, а вскоре он стал изготовляться в Германии.

Во время империалистической войны для Германии, таким образом, производство фосгена не явилось новым, тогда как для стран Антанты его приходилось заново осваивать. Вначале во Франции и в Италии некоторое время применялись методы получения фосгена из олеума и четыреххлористого углерода, по своей сложности и неэкономичности явно не выдерживающие никакого сравнения с методом синтеза из хлора и окиси углерода. Впоследствии этот последний метод применялся всюду без исключения.

При этом методе исходными материалами являются электролитический (96—97%) хлор и технические газы, содержащие окись углерода, получаемые в газогенераторах. В зависимости от объемного содержания окиси углерода в генераторном газе получение и выделение фосгена проводятся или на бедном (обычном) генераторном газе (с содержанием около 30% CO), или на богатом (до 90—95% CO) газе.

Ввиду этого необходимо познакомиться со свойствами окиси углерода и техническими приемами ее получения.

Окись углерода

Физические свойства [2]. Окись углерода CO в обычных условиях представляет собою бесцветный, несколько более легкий, чем воздух, газ без вкуса и запаха. Окись углерода часто образуется при неполном горении (при недостатке воздуха) угля и органических соединений, почему и встречается часто в топочных газах и в газах, образующихся при сухой перегонке дерева, каменного угля и т. п.

Окись углерода построена с точки зрения современных представлений из двух атомов (C и O), имеющих в сумме 14 электронов во внешних оболочках, и показывает удивительное сходство в ряде своих физических констант с азотом, молекулы которого, построенные из двух атомов азота, также имеют оболочку из 14 электронов:

Это сходство, на которое впервые обратил внимание Лэнгмюр [1], идет очень далеко; Лэнгмюр предложил для этого явления термин «изостеризм».

Таблица 28

	CO	N_2
Температура плавления	— 204°	— 210°
» кипения	— 191,5°	— 196°
Критическая температура	— 140°	— 146°
Критическое давление	34,5 *am*	33 *am*
Растворимость в воде при 0°	0,033	0,024 по объему

Как газ окись углерода ведет себя близко к идеальному газу: коэфициент термического расширения (0—100°) = 0,003669; константы a и b для уравнения Ван-дер-Ваальса равны соответственно $2{,}96\times10^{-3}$ и $1{,}72\times10^{-3}$.

Окись углерода под атмосферным давлением сжижается при минус 191,48° (скрытая теплота испарения при $t°$ кипения 1,4436 *ккал/моль*). При минус 204° CO застывает в бесцветную кристаллическую массу α-модификации твердой CO, которая при дальнейшем охлаждении при минус 211,6° превращается в β-модификацию. (Скрытая теплота плавления α-модификации 0,1997 *ккал/моль*, теплота превращения $\alpha \rightarrow \beta$ 0,1513 *ккал*).

Изменение плотности жидкой CO с температурой вычисляется по формуле $d_T = 1{,}1604 - 0{,}0045\ T$.

Критическая температура CO минус 140,2°; критическое давление 34,529 *am*.

Удельная теплоемкость при постоянном давлении приведена в табл. 29.

Таблица 29

t °C	20°	100°	300°	500°	1000°	1500°
C_p	6,95	6,99	7,22	7,57	8,20	8,51

Для технических расчетов возможно пользоваться следующей зависимостью:

$$C_p = 6{,}5 + 0{,}00099\ T.$$

Теплота горения газообразной CO равна 67,86 *ккал/моль* (при 20°), что дает для теплоты образования CO из β-графита и кислорода величину, равную 26,41 *ккал* (при 20°).

[1] Nef, A., *280*, 309 (1894).

[2] Обзор ряда физико-химических свойств CO дан недавно в работе Клейтона и Гиаке: Clayton, Giauque, Am. Soc., *54*, 2610 (1932).

[1] Langmuir, Am. Soc., *41*, 1543 (1919).

Написав:

$$CO + {}^1/_2O_2 = CO_2 + 67{,}23$$
$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}24\ ^1$$

и складывая затем почленно второе уравнение с обращенным первым, находим:

$$C + {}^1/_2O_2 = CO + 26{,}99:$$

Окись углерода плохо растворяется в воде; такие растворы довольно точно следуют закону Генри (отсутствие химизма). Один объем воды растворяет при:

0°	10°	20°	
0,03287	0,02635	0,02311	объема CO

Несколько лучше CO растворяется в органических растворителях, напр., в спирте при 0—25° растворяется около 0,2044 объема.

Обладая низкой критической температурой, окись углерода очень мало адсорбируется активированным углем, силикагелем и т. п. адсорбентами. В технике, например, для очистки азотоводородных смесей как абсорбентом пользуются водными растворами медных солей, но в этом случае речь идет уже об образовании комплексных соединений окиси углерода.

Химические свойства. Химические свойства окиси углерода обусловлены ее способностью присоединять различные атомы или группы атомов и переходить в соединения с нормальной валентностью углерода. Однако в обычных условиях и в отсутствии катализаторов окись углерода оказывается довольно прочным и инертным веществом. Зажженная на воздухе, она горит характерным синим пламенем.

Смеси ее с воздухом оказываются взрывоопасными при содержании окиси углерода в пределах 16,2—73,4 объемного процента.

При обычных условиях кислород воздуха не окисляет окиси углерода; такое окисление, однако, может быть осуществлено и при низких температурах, если пользоваться особыми катализаторами, активирующими кислород [2]. Таковы, например, смеси осажденных из водных растворов окисей железа, меди, марганца, известные под названием «гопкалитов». Смеси гопкалитов применяются для разрушения окиси углерода в специальных противогазах. Сам катализатор при этом не изменяется и сохраняет свою активность неопределенно долгое время, если только он защищен от поглощения паров воды из воздуха. Поглощение сопровождается повышением температуры, что предлагалось использовать для обнаружения присутствия окиси углерода в воздухе.

Щелочной раствор перманганата окисляет окись углерода до CO_2:

$$3CO + 2KMnO_4 + 4NaOH \rightarrow 2MnO_2 + K_2CO_3 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Окиси некоторых легко восстанавливающихся металлов также могут окислять окись углерода, например, свежеосажденная окись ртути или аммиачный раствор окиси серебра:

$$HgO + CO \rightarrow CO_2 + Hg$$
$$Ag_2O + CO \rightarrow CO_2 + 2Ag$$

[1] Roth, Naeser, Ztschr. El. Chem., *31*, 461 (1925).
[2] Newton, Jones, Journ. Phys. Chem., *33*, 1415 (1929).

Легко протекает такое окисление с солями палладия:

$$PdCl_2 + H_2O + CO \rightarrow CO_2 + 2HCl + Pd$$

Металлический палладий при этом выделяется в виде черного мелкодисперсного осадка. Этой реакцией с водными растворами или с бумажкой, пропитанной раствором хлористого палладия, пользуются для обнаружения CO.

Надо иметь при этом в виду, что $PdCl_2$ восстанавливается и целым рядом других веществ.

Для качественного и количественного определения CO предложено пользоваться раствором J_2O_5 в дымящей серной кислоте (можно наносить этот раствор на пемзу):

$$J_2O_5 + 5CO \rightarrow 5CO_2 + J_2$$

Качественно судят о присутствии CO по изменению окраски от выделившегося иода, который количественно улавливают; затем нагревают реакционную смесь до 80—110°, при этом иод уносится током газа и поглощается титрованным раствором гипосульфита.

С аналогом кислорода, элементарной серой, окись углерода реагирует также лишь при высоких температурах, около 500°, давая сероокись углерода:

$$CO + S \rightarrow COS$$

Это бесцветный, без запаха, довольно ядовитый газ, медленно поглощающийся щелочами и весьма медленно обесцвечивающий синюю окраску иода в крахмальном растворе:

$$COS + 4NaOH \rightarrow Na_2S + Na_2CO_3 + 2H_2O$$
$$COS + J_2 + H_2O \rightarrow 2HJ + CO_2 + S$$

В обычных условиях окись углерода не реагирует со щелочами. При повышенной температуре и давлении окись углерода может реагировать с едкими щелочами и с алкоголятами легких металлов:

$$NaOH + CO \rightarrow H - CO - ONa$$
$$NaOCH_2 - CH_3 + CO \rightarrow CH_3 - CH_2 - CO - ONa$$

При этом получаются соли карбоновых кислот. Первая из написанных выше реакций осуществляется технически для получения муравьиной кислоты.

Реакция проводится при давлении 8 *am* и выше и при температуре 125—150° в горизонтальных цилиндрических автоклавах (с мешалками), обогреваемых паровой рубашкой [1].

Под влиянием различных катализаторов окись углерода может вступать в реакцию с водородом, давая метан, метиловый спирт, высшие спирты, высшие углеводороды и т. д.:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Эти реакции находят сейчас широкое техническое применение, и о деталях этих процессов будет сказано несколько ниже.

Реакция между окисью углерода и аммиаком, изучавшаяся весьма подробно Бредигом, приводит к образованию цианистого водорода:

$$CO + NH_3 \rightarrow H_2O + HCN$$

[1] Ullmann, Enz. der Techn. Chemie.

Она протекает при 400—500° над некоторыми двойными и тройными катализаторами (Al_2O_3 и окиси редкоземельных металлов).

Окись углерода обратимо присоединяется к солям некоторых тяжелых металлов, образуя типичные солеобразные комплексные соединения; Маншо (1924) показал, что эта способность может быть прослежена на солях: Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Hg. Практически используется лишь способность аммиачных или солянокислых растворов закисной меди поглощать довольно значительные количества окиси углерода. Соединение $CuCl \cdot CO \cdot 2H_2O$ было выделено даже в кристаллическом виде; однако упругость диссоциации таких комплексных соединений весьма велика, почему поглощение CO из газов идет далеко не стехиометрически. Например, раствор 120 частей CuCl и 560 *см*³ 25%-ного аммиака в 1 литре воды предельно может поглощать до 30 *см*³ CO на каждый 1 *см*³ раствора.

Необратимо окись углерода присоединяется к целому ряду тяжелых металлов, если последние находятся в подходящем физическом состоянии; при этом образуются своеобразные летучие, не проводящие электрического тока соединения, карбонильные соединения тяжелых металлов, напр., $Fe(CO)_5$ — пентакарбонил железа, $Ni(CO)_4$ — тетракарбонил никеля. Пентакарбонил железа находит широкое применение в качестве антидетонатора для топлива в моторах внутреннего сгорания. Можно также указать, что получающееся иногда при приготовлении металлического калия нелетучее, темноокрашенное взрывчатое вещество состава $K_6(CO)_6$ (оно образуется также непосредственно из CO и металлического калия при 80°) является уже не производным окиси углерода, а калиевым производным гексаоксибензола.

Токсические свойства. По своему таксическому действию окись углерода является типичным кровяным ядом и обладает кумулятивными свойствами, т. е. способностью постепенно накапливаться в организме в малых количествах, пока не выявится отравление. Действие окиси углерода основано на ее способности образовывать устойчивое соединение с гемоглобином крови (Hb), так называемый карбоксигемоглобин HbCO, по уравнению $Hb + CO \rightarrow HbCO$. Скорость этой реакции значительно больше скорости нормально протекающей в нашем организме реакции гемоглобина с кислородом воздуха, дающей непрочное соединение — оксигемоглобин $Hb + O_2 \rightleftarrows HbO_2$. Вследствие отравления окисью углерода гемоглобин крови, будучи связан в прочное соединение — карбоксигемоглобин, перестает служить переносчиком кислорода в организме, и когда две трети гемоглобина перейдут в карбоксигемоглобин, наступает смерть из-за недостатка кислорода.

Эффект действия окиси углерода зависит от содержания ее в воздухе и длительности воздействия. Произведенными наблюдениями установлено, что концентрации окиси углерода в 0,5—0,6 *мг/л* (0,05%) и выше безусловно опасны. Меньшие концентрации дают легкое отравление или вовсе неопасны.

Смертельная концентрация окиси углерода для человека при экспозиции в 15 минут равна 4,7 *мг/л*.

Минимальная смертельная доза равна приблизительно 560 *мг*.

Симптомами отравления малыми концентрациями окиси углерода являются те внешние признаки, которые обычно появляются при так называемом угаре — тяжесть и боль в голове, шум в ушах, головокружение. В дальнейшем появляются расстройство движения и обморочное состояние. При больших концентрациях окиси углерода эти симптомы отравления нарастают очень быстро, отравленный впадает

в бессознательное состояние, сопровождающееся иногда судорогами, и, не приходя в сознание, умирает.

В военно-химическом деле окись углерода, несмотря на свою высокую токсичность, отсутствие запаха, цвета и затруднительность защиты, не может быть непосредственно использована как боевое отравляющее вещество. Это объясняется как трудностью получения жидкой окиси углерода в больших количествах, так, главным образом, и тем, что в силу малой плотности CO нельзя достигнуть практически устойчивых и длительных боевых концентраций окиси углерода в воздухе обычным путем.

Однако в боевой обстановке может иногда создаться такое положение, при котором окись углерода накопится в довольно значительных, опасных для жизни, концентрациях. Это случается, главным образом, при минно-подрывных работах, при орудийной стрельбе из закрытых и полузакрытых помещений, при разрыве снарядов на морских судах, на подводных лодках. Окись углерода в этих случаях образуется в результате разложения взрывчатых веществ и порохов и является главной составной частью пороховых газов. Все это указывает на необходимость иметь средства защиты и от окиси углерода.

Применение окиси углерода в химической промышленности

Окись углерода имеет довольно обширное применение в технике. В качестве составной части генераторного или водяного газа она широко применяется в промышленности как газообразное топливо. В последнее время в связи с увеличившейся потребностью в жидком топливе (для двигателей внутреннего сгорания), получившем очень большое распространение в народном хозяйстве, известное значение приобретает окись углерода и как сырье для получения такого рода топлива. Метод, при помощи которого такой процесс осуществляется, заключается в том, что окись углерода, получающуюся в результате разложения паров воды раскаленным углем, гидрируют при высоком давлении и в присутствии различных катализаторов. Такой способ был запатентован Баденской содовой и анилиновой фабрикой еще в 1913 г. Впоследствии Франц Фишер с сотрудниками, исследовавший процесс получения жидкого топлива из окиси углерода, установил, что наилучшим в этом случае катализатором являются железные опилки, обработанные едким калием. По методу Фишера хорошо очищенный, в особенности от сернистых соединений, водяной газ многократно пропускается через нагретый до 410° катализатор под давлением 100—130 атмосфер. Получающаяся при этом жидкость с $d = 0{,}829$, названная синтолом, представляет собой смесь различных высокомолекулярных кислородсодержащих органических соединений, алкоголей, альдегидов, кетонов и кислот и перегоняется в главной своей массе при температуре ниже 200°. Синтол, особенно в смеси с бензолом, является очень хорошим моторным топливом.

Нагревая фракцию синтола, кипящую в пределах от 100 до 225°, при температуре 420° при повышенном давлении, Ф. Фишер получил бензиноподобный продукт, состоящий, главным образом, из углеводородов и названный им синтином.

Ф. Фишер совместно с Тропшем получил, кроме того, смесь углеводородов, состоящую из высших гомологов метана, нагревая водяной газ до 200—300° при обыкновенном давлении в присутствии специально приготовленных катализаторов.

Из окиси углерода в смеси с водородом можно получать синтетически метиловый спирт — метанол. Этот процесс, запатентованный почти одновременно Баденской содовой и анилиновой фабрикой в Германии и Г. Патаром во Франции, в 1921 г., в настоящее время можно считать настолько технически разработанным, что промышленное получение синтетического метилового спирта является уже рентабельным. Теоретически процесс протекает по уравнению:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH + 24{,}685 \text{ ккал}$$

Равновесный характер этой реакции требует, чтобы температура процесса была по возможности низкой, так как равновесие в этом случае смещается вправо; однако реакция при этом замедляется настолько, что выход метилового спирта становится ничтожным. Поэтому практически температуру устанавливают значительно более высокую. Реакция, как это видно из приведенного уравнения, протекает с уменьшением объема, и потому повышенное давление является существенным условием для образования метилового спирта. Кроме того, чрезвычайно важную роль в этом процессе играют катализаторы, основной частью которых как по способу Патара, так и по способу Баденской фабрики является окись цинка. Баденская фабрика, кроме того, применяет еще специальным образом приготовленные, смешанные катализаторы, состоящие из окиси цинка и окиси хрома.

Практически синтетический метиловый спирт получается следующим образом: водяной газ, обогащенный водородом (1 часть CO и 2 части H_2) под давлением в 150—300 *ат*, пропускают через контактный аппарат с соответствующим катализатором при температуре, равной 300—400°. Часть газа, примерно 10%, превращается при этом в метиловый спирт и собирается в конденсаторе. Оставшийся не прореагировавший газ смешивается со свежим водяным газом и снова пропускается через контактный аппарат. Газовую смесь после многократной циркуляции периодически заменяют свежей вследствие того, что она загрязняется продуктами побочно идущих реакций:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
$$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$$

Лабораторные способы получения окиси углерода

Наиболее удобным способом для лабораторного получения CO является реакция разложения муравьиной кислоты или ее солей при помощи концентрированной серной кислоты. Серная кислота в данном случае действует как водоотнимающее вещество. Реакция протекает по уравнению:

$$H - COONa + H_2SO_4 \rightarrow H - COOH + NaHSO_4$$
$$H - COOH \rightarrow H_2O + CO$$

Муравьиную кислоту можно заменить щавелевой кислотой, распадающейся, как известно, при нагревании на муравьиную кислоту и CO_2:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightarrow H_2O + CO_2 + CO$$

Недостатком этого способа является то, что одновременно с окисью углерода получается равный объем углекислого газа, который приходится отделять от окиси углерода, промывая газ щелочью.

Можно получать окись углерода путем нагревания желтой кровяной соли с крепкой серной кислотой. Реакцию можно представить таким образом:

$$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2K_2SO_4 - FeSO_4 + 6HCN$$
$$6HCN + 12H_2O \rightarrow 6HCOOH + 6NH_3$$
$$6NH_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3(NH_4)_2SO_4$$
$$6HCOOH \rightarrow 6H_2O + 6CO$$

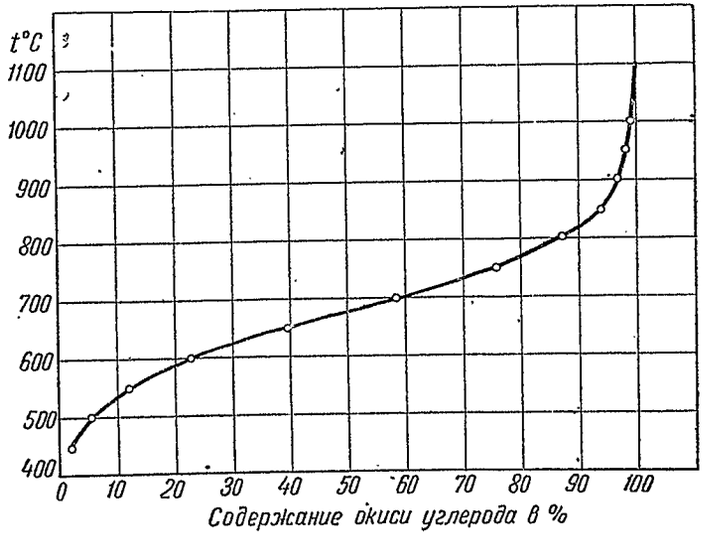
$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 6CO + 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$$

При нагревании хлороформа со щелочью можно также получить окись углерода по уравнению:

$$CHCl_3 + 3KOH \rightarrow CO + 3KCl + 2H_2O$$

Производственные методы получения окиси углерода

Получение разбавленной окиси углерода. Разбавленная окись углерода получается газификацией твердого топлива и практически представляет собой генераторный газ, применяемый в промышленности как искусственное газообразное топливо.



Фиг. 9. Кривая Будуара, показывающая равновесие $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ в зависимости от температуры.

Процесс получения генераторного газа осуществляется в газогенераторах. Газогенератор — это вертикальная шахтная печь, в которой происходит неполное сгорание топлива при недостаточной подаче воздуха. Подобного рода газификация получила название воздушной газификации, а образующийся при этом газ называется воздушным генераторным газом.

Схему процесса, который происходит в генераторе, можно представить следующим образом. Поступающий в генератор кислород воздуха сжигает углерод топлива, находящегося в нижней части генератора, до углекислого газа. Реакция, происходящая в этой зоне генератора, так называемой зоне горения, протекает с большим выделением тепла по следующему уравнению:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94{,}20 \text{ ккал}$$

В дальнейшем горячий углекислый газ, проходя через раскаленный вышележащий слой угля, где кислород уже весь израсходован,

восстанавливается до окиси углерода и окисляет до нее же часть углерода топлива. Эта реакция протекает с поглощением тепла по уравнению:

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO - 40{,}24 \text{ ккал}$$

Реакции окисления и восстановления следуют непосредственно одна за другой, и следовательно, весь процесс суммарно можно изобразить так:

$$\begin{array}{l} 1.\ C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94{,}20 \text{ ккал} \\ 2.\ CO_2 + C \rightarrow 2CO - 4024 \text{ ккал} \\ \hline 2C + O_2 \rightarrow 2CO + 53{,}96 \text{ ккал} \end{array}$$

Таким образом образование окиси углерода из угля и кислорода является процессом экзотермическим, и генератор поэтому работает без внешнего подогрева. Выделяющиеся при этом процессе почти 54 *ккал* тепла расходуются на нагрев лежащих выше восстановительной зоны слоев топлива, на нагрев газообразных продуктов горения и азота воздуха, не принимающего участия в процессе горения. Кроме того, некоторое количество тепла тратится на нагрев стенок генератора и на лучеиспускание.

Для правильного понимания генераторного процесса очень важное значение имеет то обстоятельство, что реакция восстановления углекислого газа до окиси углерода $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ есть реакция обратимая, положение равновесия которой зависит, главным образом, от температуры.

По исследованию Будуара [1] состояние равновесия этой системы в зависимости от температуры характеризуется следующими данными (см. табл. 30 и фиг. 9).

Таблица 30

Температура в °С	% CO	Температура в °С	% CO
450	2,2	750	75,9
500	5,4	800	87,6
550	12,0	850	94,1
600	23,2	900	97,1
650	39,8	950	98,1
700	58,7	1000	99,1

Эти данные характеризуют состояние равновесия чистой газовой смеси из углекислого газа и окиси углерода. Для состояния же равновесия окиси углерода и углекислого газа в воздушном генераторном газе соотношения должны быть несколько иными. В самом деле, положение равновесия Будуара вследствие того, что реакция слева направо протекает с увеличением объема, зависит от давления, а именно, содержание окиси углерода увеличивается при понижении давления. Сумма парциальных давлений смеси $CO + CO_2$ в генераторном газе не может превышать 0,268 *ат* вследствие того, что парциальное давление кислорода в воздухе равно 0,2 *ат*. Естественно, в этом случае должно установиться иное положение равновесия, чем то, которое существует при 1 *ат*.

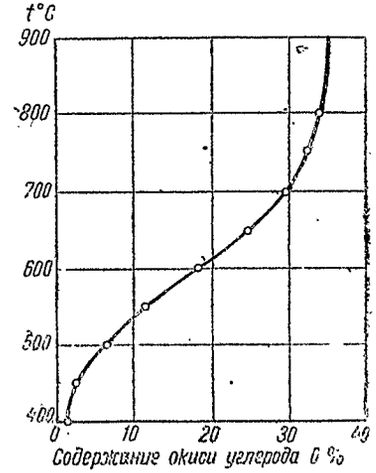
Действительно, состояние равновесия при воздушной газификации дает относительно большее количество окиси углерода, чем то, которое соответствовало бы чистой газовой смеси из углекислого газа и окиси углерода. Это видно из приводимых ниже данных Г. Неймана по измерению равновесия, которое устанавливается при действии воздуха на кокс (табл. 31 и фиг. 10).

[1] Boudouard, Ann. Ch. Phys. (7), *24*, 5 (1901).

Эти данные указывают на то, что в зоне горения должна поддерживаться температура по крайней мере не ниже 1000°, иначе равновесие реакции восстановления углекислого газа до окиси углерода будет сдвигаться влево, и в генераторном газе окажется слишком много углекислоты. Практически в генераторах для получения воздушного газа температура в зоне горения обычно поддерживается в пределах 1000—1200°. Более высокая температура хотя и ускоряет реакцию восстановления углекислого газа, но создает целый ряд затруднений практического характера, которые пока оказываются неустранимыми.

Таблица 31

Температура в °С	Анализ газа в %		
	CO_2	CO	N_2
400	20,6	0,9	87,9
450	19,2	2,0	77,9
500	17,1	6,4	76,5
550	14,1	11,5	73,5
600	10,1	18,1	71,8
650	6,1	24,7	69,2
700	3,1	29,4	67,5
750	1,5	32,2	66,3
800	0,6	33,7	65,7



Фиг. 10. Кривая, показывающая равновесие $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ в воздушном генераторном газе в зависимости от температуры.

Если исходить из суммарного уравнения генераторного процесса, по которому один молекулярный объем вдуваемого в генератор кислорода дает два объема окиси углерода, и учесть, что воздух состоит из 21 объемного процента кислорода и 79 объемных процентов азота, то оказывается, что предельное содержание окиси углерода в генераторном газе могло бы составить $\frac{21 \times 2}{(21 \times 2) + 79} \times 100 \simeq 34{,}7\%$, доля азота равнялась бы 65,3%. Однако такой состав газа является только предельно возможным. На практике процентное содержание окиси углерода в этом газе бывает значительно ниже и зависит от состава топлива, от его физического состояния и от режима процесса. Так, если применять влажное топливо, то в газе появится водород, получающийся, во-первых, в результате разложения воды раскаленным углем по уравнению $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$,—реакции, идущей с поглощением тепла, и, во-вторых, вследствие реакции между окисью углерода и не успевшей разложиться водой в верхней части генератора по уравнению $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$,—реакции, идущей с выделением тепла и равновесие которой при более низких температурах сдвигается вправо.

В верхней же части генератора, как это видно из табл. 32, топливо, содержащее летучие вещества, будет подвергаться сухой перегонке с образованием газообразных легколетучих органических веществ.

Кроме того, каменный уголь и кокс содержат некоторое количество серы, сгорающей в генераторе до SO_2 и частично выделяющейся в виде H_2S. Количество таких газов, образующихся в генераторе, зависит исключительно от содержания

влаги и летучих веществ в угле. Эти примеси, как видно из табл. 33, в том или ином количестве получаются даже на хорошо действующих генераторах при работе на сухом древесном угле. Так как в воздушном газе, применяемом как разбавленная окись углерода для получения фосгена, самой вредной примесью является водород, который будет реагировать с хлором с образованием хлористого водорода, то топливо, применяемое для получения такого газа, должно быть тщательно обезвожено прокаливанием, если это необходимо, в особых печах при температуре 700—800°.

Таблица 32

Состав газа в различных зонах генератора при воздушно-сухом дутье

Расстояние от решетки в *мм*	CO_2 %	CO %	CH_4 %	H_2 %	N_4 %
На уровне дутья	15,0	9,7	—	—	75,3
250	0,2	34,1	—	—	65,7
500	0,2	34,3	—	—	65,5
750	—	34,5	—	0,4	65,1
1000	0,3	33,4	0,3	2,4	63,5
1250	0,6	30,6	0,6	11,7	57,1
По выходе из генератора . . .	0,7	31,3	2,4	6,3	59,3

Иногда по условиям производственного характера обезвоживание топлива и удаление из него летучих веществ удобно проводить в том же генераторе, в котором производится и газификация топлива. В этом случае можно воспользоваться опытом работы газогенераторов с использованием побочно образующихся смолистых веществ. Для этой цели в таких генераторах обычно увеличивается толщина слоя топлива до 6—7 *м*, благодаря чему топливо, медленно нагреваясь от 0 до 500°, подсушивается и разлагается с выделением смолистых веществ. Газообразные продукты разложения угля удаляются из верхних слоев топлива, не попадая в более высоко нагретые зоны, и тем самым избегают перегрева и распада. При этом процессе идет также удаление воды из топлива.

Однако эксплоатация таких генераторов встречает целый ряд затруднений, и с этой точки зрения гораздо удобнее генераторы со швельшахтой, представляющие собой в конструктивном отношении генератор нормальной высоты, на крышке которого устанавливается цилиндрическая надстройка, так называемая швельшахта, высотой около 3—4 *м* и диаметром около 1,5 *м* при поперечнике нижней шахты в 2,6 *м*. По сути дела в швельшахте происходит полукоксование топлива, газ же после очистки от смолы может быть применен для производства фосгена.

Еще бо́льшие преимущества имеют газогенераторы со швельшахтой и двойным отводом газа. Такие генераторы могут успешно работать, если применять топливо не слишком влажное и зольное. Часть газа, почти не содержащая смолистых веществ, отводится при этом из генератора еще до швельшахты. Газификация топлива в подобных генераторах со средним отбором газа является, повидимому, наиболее целесообразной при производстве фосгена. Обычно для получения разбавленной окиси углерода применяется сухой древесный, преимущественно березовый, уголь, сухой кокс или смесь кокса с антрацитом.

Таблица 33

Состав воздушного генераторного газа в объемных %

Топливо	CO_2	CO	CH_4	C_2H_4	H_2	N_2	Всего
Сухой древесный уголь . .	0,5	33,5	—	—	2,8	63,2	100
Сухой кокс	1,4	32,6	—	—	1,0	65,0	100
Каменный уголь	5,6	24,9	2,4	—	8,5	58,6	100
Дрова	7,3	29,2	2,5	0,5	8,7	51,8	100

Получение концентрированной окиси углерода. Концентрированную окись углерода можно получить в том случае, если воздушное дутье в обычных генераторах заменить кислородным. Тогда генераторный газ не содержал бы азота, и содержание окиси углерода, как это видно из табл. 34, могло бы быть доведено почти до 100%.

Таблица 34

Содержание окиси углерода и азота в генераторном газе при различном содержании кислорода в дутье (в %)

Содержание кислорода в дутье	21,0	26,0	28,0	40,0	50,0	75,0	100
Содержание CO в газе	34,7	41,2	43,8	57,1	66,7	85,7	100
Содержание N_2 в газе	65,3	58,8	56,2	42,9	33,3	14,3	0

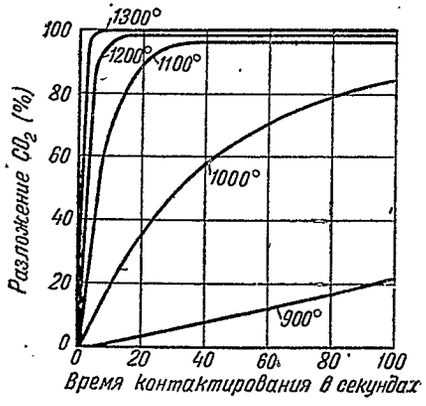
Однако работа генератора на чистом кислороде приводит к целому ряду весьма серьезных затруднений, связанных с чересчур высокой температурой, развивающейся в зоне горения. Колоссальный подъем температуры привел бы к быстрому разрушению генератора, особенно в зоне горения.

Для того чтобы сделать возможным получение концентрированной окиси углерода в обычных генераторах, не прибегая к специальным конструкциям, необходимо скомпенсировать тепло, выделяющееся при реакции $2C + O \rightarrow 2CO + 54$ *ккал*, одновременным проведением в зоне реакции какого-либо эндотермического процесса. Это позволило бы поддерживать температуру в зоне горения в практически допустимых пределах, т. е. 1000—1200°. Но при этом нельзя загрязнять получаемую окись углерода вредными для производства фосгена примесями. Поэтому целесообразнее всего использовать эндотермическую реакцию восстановления углекислого газа углем, которая для своего осуществления требует затраты тепла:

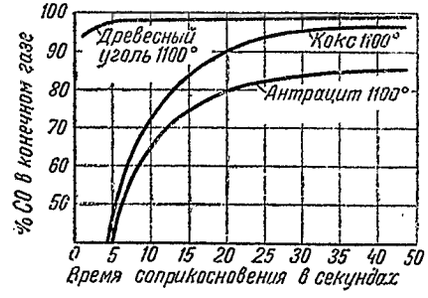
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO - 40{,}24 \text{ ккал}$$

Следовательно, к кислороду, вдуваемому в генератор, надо добавить такое количество углекислого газа, которое позволило бы держать в генераторе нормальные температуры. Чтобы приблизительно подсчитать соотношение между вдуваемым в генератор кислородом и углекислотой, нужно составить тепловой баланс генераторного процесса. При этом, однако, приходится учитывать то обстоятельство, что тепло не только расходуется на восстановление углекислого газа, но частично уносится с окисью углерода, которая уходит из зоны реакции, нагретой до 900—1000°. Кроме того, тратится тепло и на тепловые потери генератора во внешнее пространство, а также на испарение влаги (если генератор имеет швельшахту).

Если принять, что все эти потери при газогенераторном процессе будут примерно равны половине всего прихода тепла, что довольно



Фиг. 11. Кривая восстановления CO_2 в CO коксом в зависимости от времени соприкосновения и температуры.



Фиг. 12. Кривая восстановления CO_2 в CO древесным углем, антрацитом, коксом в зависимости от времени соприкосновения.

близко отвечает фактическому положению дела на генераторных установках, то в действительности приходится удалять не 54,0 *ккал*, а $54 \times 0{,}5 = 27$ *ккал*. Таким образом выходит, что на каждый молекулярный объем вдуваемого в генератор кислорода надо прибавлять столько углекислого газа, чтобы при его восстановлении эти 27 *ккал* были поглощены.

Зная, что при восстановлении одного молекулярного объема углекислого газа до окиси углерода затрачивается 40,24 *ккал*, легко подсчитать, сколько молекулярных объемов углекислоты необходимо добавлять к одному объему кислорода: $x = \frac{27}{40{,}24}$.

Очевидно, что состав газовой смеси, подаваемой в генератор для получения концентрированной окиси углерода, будет тогда выражаться в объемных процентах следующим образом:

$$CO_2 - \frac{x \cdot 100}{1+x} \approx 40\% \quad \text{и} \quad O_2 \approx 60\%$$

При разложении углекислого газа по реакции Будуара, поскольку в данном случае имеется чистая газовая смесь, весьма существенное значение имеет продолжительность соприкосновения газов с углеродом. Экспериментальное изучение этого вопроса, как показывают табл. 35 и фиг. 11, позволяет сделать вывод, что с увеличением продолжительности соприкосновения количество восстанавливающегося углекислого газа увеличивается.

Таблица 35

Восстановление CO_2 в CO коксом при различных температурах в зависимости от времени соприкосновения с углем (По данным Клемента, Адамса и Гаткинса)

900°		1000°		1100°		1240°		1300°	
Время в сек.	CO в %	Время в сек.	CO в %	Время в сек.	CO в %	Время в сек.	CO в %	Время в сек.	CO в %
142,0	27,8	123,2	86,6	90,0	97,1	—	—	—	—
80,2	16,9	80,25	79,5	29,92	95,5	—	—	—	—
43,91	9,6	33,25	52,7	13,20	81,7	18,92	98,7	—	—
24,82	5,6	18,72	35,0	6,76	59,2	12,70	98,3	—	—
16,11	3,7	6,37	13,8	3,19	34,6	8,25	95,6	8,86	99,7
9,57	2,3	4,10	9,1	1,78	21,1	2,4	62,4	4,15	99,7
3,74	0,9	30,7	6,9	1,66	19,42	1,6	46,0	2,10	95,5
—	—	1,98	4,5	1,46	17,7	1,1	35,7	1,13	81,6
—	—	—	—	0,96	12,1	—	—	—	—

Кроме того, на полноту восстановления CO_2 большое влияние оказывает поверхность соприкосновения газа с углем. Найдено также, что чем тверже топливо, тем больше времени требуется для процесса восстановления CO_2 (см. фиг. 12). Это указывает на то, что для получения газа с возможно бо́льшим содержанием CO температура должна быть достаточно высокой. Во всяком случае температура должна быть не ниже 900°. Лучше всего процесс восстановления CO_2 углем протекает при температуре 1000—1200°, при которой даже при однократном пропускании углекислого газа достигается полнота превращения. Топливо в этих случаях должно быть по возможности пористым и мелким, а слой топлива—достаточно высоким. Скорость вдуваемых газов должна быть небольшой.

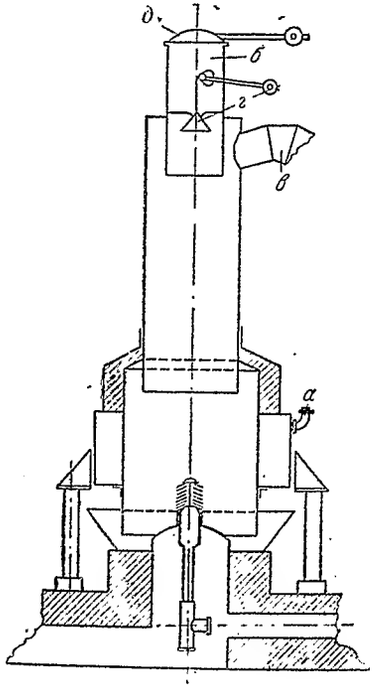
Для получения концентрированной окиси углерода, так же как и при получении разбавленного газа, желательно применять топливо, лишенное влаги. Кроме того, газ по возможности не должен содержать продуктов сухой перегонки. Для концентрированного газа это требование имеет весьма существенное значение, так как газообразные продукты сухой перегонки (метан и его гомологи, этилен и т. п.) — вещества, которые простыми методами от окиси углерода отделены быть не могут. Эти примеси будут при действии хлора подвергаться хлорированию, а продукты хлорирования или, прочно адсорбируясь углем, будут понижать его активность, или же загрязнять получаемый фосген.

Поэтому для получения окиси углерода необходимо или применять топливо, совсем не содержащее в заметных количествах летучих веществ (древесный уголь, кокс) и влаги, или применять предварительную подсушку и добавочное удаление остатков летучих в соответствующих конструкциях газогенераторов.

По американским данным немцы во время мировой войны получали окись углерода по способу, который был предложен еще Гартом, путем пропускания чистой углекислоты над раскаленным коксом или древесным углем, находящимися в муфельных печах.

Окись углерода, как разбавленную, так и концентрированную, можно получать в шахтном генераторе, общий вид которого показан на фиг. 13.

В нижней части генератора имеются фурмы *а*, подающие воздух или смесь углекислоты с кислородом. Генератор снабжен загрузочным приспособлением *б*. Газ отводится через штуцер *в*, находящийся в боковой части крышки генератора, по газоотводной трубе, которая опущена в воду, образующую гидравлический затвор.



Фиг. 13. Схема генератора для получения окиси углерода.

Во время работы генератор загружается углем и разжигается путем постепенного вдувания воздуха. При получении концентрированной окиси углерода разжигание генератора производится воздухом, и лишь после того, как установится необходимая температура, генератор переключают на дутье смесью кислорода и углекислоты. Загрузка генератора углем производится периодически следующим образом. С помощью рычага поднимают конус *г*, имеющийся в загрузочном приспособлении, закрывают ссыпное отверстие, после чего отвинчивают крышку *д* загрузочного приспособления и заполняют его углем. Затем крышку герметически закрывают, опускают конус, и уголь ссыпается по конусу внутрь генератора.

Получение окиси углерода из водяного газа. Концентрированную окись углерода можно также получать разделением водяного газа, представляющего собой смесь окиси углерода с водородом. Такая смесь может быть получена в специальных газогенераторах с переменным воздушно-паровым дутьем:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94{,}20\ ккал$$ (для нагревания угля)

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 31{,}32\ ккал$$

Газ после охлаждения и очистки подвергают глубокому охлаждению по методу Линде-Франка-Каро.

Газ технически используется чаще для получения водорода. Разделение газа основано на том, что окись углерода, кипящая под атмосферным давлением при —191°, уже при небольшом сравнительно давлении — около 50 атмосфер — легко сгущается при охлаждении жидким воздухом, тогда как водород (при атмосферном давлении кипящий при — 253°) сравнительно мало в этих условиях растворяется в жидкой окиси углерода и может быть легко отфракционирован.

Получение этим путем окиси углерода складывается, таким образом, из двух операций: 1) получения водяного газа и 2) его разделения.

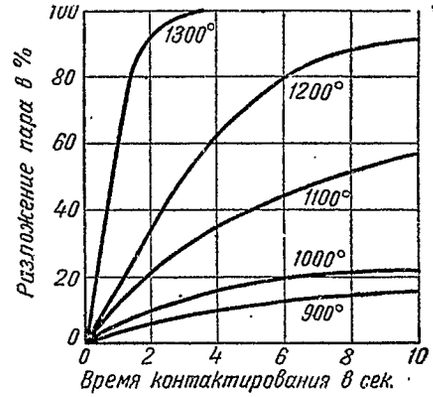
Для получения водяного газа через раскаленный уголь пропускают водяной

пар, который в зависимости от условий реагирует с углем по следующим уравнениям:

$$1.\ C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
$$2.\ C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$$

Пар, вообще говоря, начинает реагировать с углем при температуре не ниже 500°. При температуре около 600° преимущественно протекает вторая реакция, в то время как скорость образования окиси углерода незначительна. При повышении температуры количество окиси углерода в газовой смеси увеличивается, и при 1100° получается газ почти теоретического состава. Так, при 1010° разлагается 94% водяного пара и образуется газ, состоящий из 48,8% H_2, 49,7% CO и 1,5% CO_2; при 1100° разлагается 99,4% водяного пара и газ состоит из 50% H_2, 49,4% CO и 0,6% CO_2.

Так как в технических генераторах температура во время всего процесса не может оставаться одинаковой, то состояние равновесия, необходимое для преимущественного образования водяного газа, обычно не достигается. В этом случае устанавливается довольно сложное равновесие системы, состоящей из водяного пара, окиси углерода, углекислого газа и водорода.



Фиг. 14. Кривая разложения водяного пара над коксом при различных температурах в зависимости от времени контактирования.

Состав водяного газа зависит от температуры, продолжительности соприкосновения реагирующих веществ и степени превращения водяного пара, которое, в свою очередь, зависит от температуры и реакционной способности горючего вещества. Реакция угля с водяным паром по обоим уравнениям идет с увеличением объема и зависит от давления. Относительные количества окиси углерода и углекислоты, как это можно заметить из суммарного уравнения:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows H_2O + CO,$$

изменяются при равных температурах с изменением количества введенного водяного пара. Количество углекислого газа, отнесенное к сумме $CO + CO_2$, растет с увеличением количества прибавленного пара, и процент разложения пара при этом понижается.

В большинстве случаев средний состав водяного газа колеблется в следующих пределах:

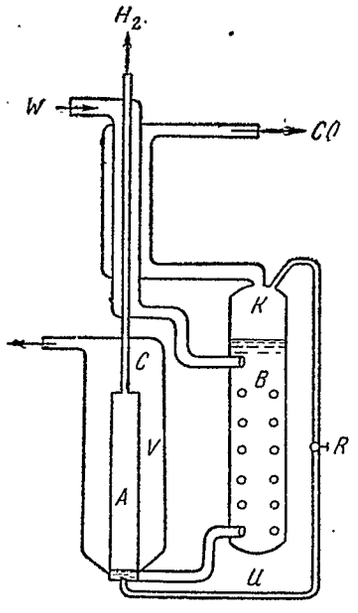
H_2 — 50—65%	CO_2 — 2—6%	CH_4 — 0,1%
CO — 29—42%	N_2 — 3,5%	O_2 — 0,1%

Генератор для получения водяного газа представляет собою железный кожух с шамотной футеровкой и снабжен колосниковой решеткой или шамотным подом. В нижней части генератора имеются дверцы для спуска шлака и выгребания золы. В зольнике помещены трубы, подводящие воздух для горячего дутья и пар для парового дутья. В верхней части генератора находится загрузочный люк и труба для отвода газа. Горячее дутье продолжается 1—2 минуты, а паровое 4—8 минут.

Разделение водяного газа на окись углерода и водород по методу Линде-Франка-Каро осуществляется следующим образом. Газ из генератора поступает для очистки от пыли, смолы, аммиака и других примесей в наполненный коксом и орошаемый водой скруббер и сухую очистительную камеру. Очищенный газ собирается в газгольдере, откуда он засасывается в компрессор, где в первой ступени подвергается сжатию до 4—5 *ат* и подается в башни, орошаемые водой для поглощения углекислого газа. Предварительно очищенный таким образом газ подвергается еще раз сжатию во второй ступени компрессора до 40—50 *ат* и подается в сосуды, наполненные едким натром, где происходит окончательное поглощение оставшейся

в небольшом количестве углекислоты. В дальнейшем сжатый до 50 *ат* водяной газ подается в отделители.

Разделение происходит таким образом (фиг. 15). Сжатый водяной газ проходит через трубу *w*, охлаждаемую снаружи встречным потоком холодной окиси углерода, в змеевики *B*, где окись углерода конденсируется. Змеевики находятся в испарителе *K* для окиси углерода и погружены в жидкую окись углерода, кипящую под атмосферным давлением. Сжижающийся газ поступает в разделительный сосуд *A*. Этот сосуд погружен в жидкий воздух *V*, кипящий при пониженном давлении. По трубе *C* уходит не конденсирующийся водород, а жидкая окись углерода поступает по трубе *u* через регулирующий вентиль *R* в испаритель *K*. Испаряющаяся окись углерода уходит из аппарата через противоточный холодильник и собирается в особом газгольдере.



Фиг. 15. Схема разделителя водяного газа на окись углерода и водород.

Получение углекислоты. Углекислота, применяемая для получения концентрированной окиси углерода при производстве фосгена, должна быть возможно высокопроцентной. Сырьем для получения такой углекислоты служат дымовые газы; особенно ценным сырьем являются газы известково-обжигательных печей, очень богатые CO_2. Разложение углекислого кальция происходит по обратимой реакции $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$.

Практически процесс идет слева направо с достаточной полнотой и скоростью при температурах порядка 800 — 1000°. Чтобы обжиг извести протекал до конца, надо непрерывно удалять CO_2 для уменьшения его концентрации в сфере реакции.

Обжиг извести производится обычно в вертикальных известково-обжигательных печах, представляющих собою цилиндрические шахты, состоящие из железного кожуха с внутренней огнеупорной футеровкой.

Загрузка печи производится сверху, обожженная известь выгружается через особые боковые отверстия в нижней части печи.

В качестве топлива можно применять генераторный газ, который получают в генераторах, обычно расположенных недалеко от печи.

В этом случае наряду с высокопроцентным углекислым газом получается чистая, без примесей известь.

Генераторный газ поступает через особые горелки в нижнюю часть печи. Воздух вводится через выгрузные отверстия. Выходящий из известково-обжигательной печи газ содержит 38—40% углекислоты, немного CO и O_2 и около 60% азота.

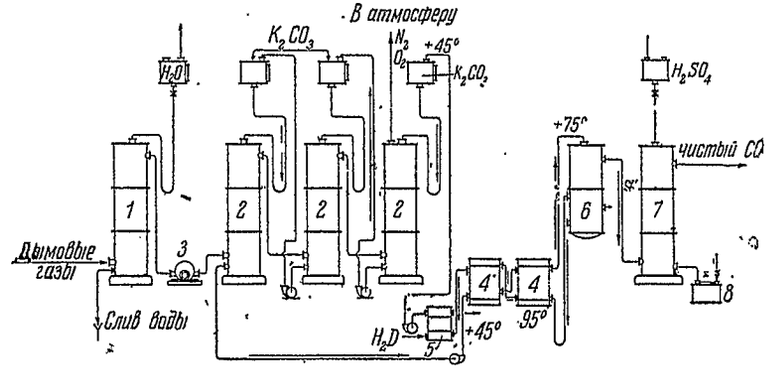
Для получения высокопроцентной CO_2 (95% и выше) поступают следующим образом. Горячие (обычно с температурой 150—200°) обжиговые или дымовые газы непосредственно из печи направляются в промывную колонну *1* с коксовой насадкой, орошаемую водой. Здесь газы очищаются от пыли и тому подобных примесей и охлаждаются до температуры 30—40°.

Далее при помощи вентилятора газы подаются в три последовательно соединенные поглотительные колонны *2* с коксовой насадкой, орошаемые нагретым до 45° раствором поташа. В поглотительных башнях CO_2 поглощается поташом, причем в растворе образуется бикарбонат калия по обратимой реакции $K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2KHCO_3$.

Окись углерода и азот с частью (до 50%) не поглощенного CO_2 уходит отсюда в атмосферу. Раствор бикарбоната из колонн поступает в диссоциатор *6*, обогреваемый паром, где происходит обратное разложение бикарбоната на углекислую соль и CO_2.

Раствор бикарбоната, прежде чем попасть в диссоциатор, проходит систему теплообменников *4*, где он подогревается до 75° горячим (до 95°) раствором поташа, уходящего из диссоциатора. Раствор поташа после этого направляется в холодильник *5*, где охлаждается до 45° и подается затем в поглотительные колонны *2*.

Чистая углекислота, выделяющаяся в диссоциаторе, охлаждается, при этом отделяется большая часть увлекаемого ею водяного пара. Затем она подвергается осушке в керамиковых колоннах *7*, орошаемых купоросным маслом.



Фиг. 16. Схема производства углекислоты.

1 — промывная колонна, *2* — поглотительная колонна, *3* — эксгаустер, *4* — теплообменники, *5*—холодильник, *6*—диссоциатор, *7*—колонна, орошаемая H_2SO_4, *8*—сборник для отработанной H_2SO_4.

На углекислотных заводах она после этого подвергается компримированию и поступает в продажу в стальных баллонах. Для получения высокопроцентной окиси углерода сжижение углекислоты не производится, и она после осушки может быть прямо направлена на газогенераторную установку.

Технологическая схема получения фосгена

Производство фосгена при работе на окиси углерода любой концентрации складывается из процесса контактирования окиси углерода с хлором в присутствии активированного угля и конденсации полученного таким путем фосгена.

Контактирование окиси углерода и хлора. Процесс образования фосгена из окиси углерода и хлора протекает по обратимой реакции с выделением большого количества тепла и изображается следующим уравнением:

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2 + 26,140 \text{ ккал}$$

Положение равновесия зависит, главным образом, от температуры. Данные, полученные Боденштейном и Дуннантом [1] в результате экспериментального изучения равновесия реакции образования фосгена в зависимости от температуры, выражаются следующим образом:

Таблица 36

t °C	101	208	309	400	505	600	800
% $COCl_2$	99,55	99,17	94,39	78,64	32,81	9	0

[1] Bodenstein, Dunnant, Ztschr. phys. Chem., *61*, 437 (1907).

Эти данные указывают на то, что наиболее выгодной температурой является обычная комнатная температура; соединение хлора и окиси углерода при этих условиях было бы полным. Однако при этом скорость реакции слишком мала. Поэтому приходится мириться с очень небольшим процентом не могущих вступить в реакцию газов и вести процесс при 100—200°, когда скорость реакции оказывается достаточной.

Кроме того, необходимо иметь в виду, что активированный уголь при этом процессе является не только катализатором, но и сорбентом. Сорбционная же способность угля довольно значительна при пониженной температуре, и слой сорбированного продукта реакции будет ухудшать свойства угля как катализатора.

Таким образом при более выгодном температурном режиме с точки зрения равновесия реакции уголь в большей степени будет себя проявлять как сорбент, нежели как катализатор. При таких условиях, влияющих на реакцию столь противоположным образом, определить теоретически необходимую температуру контактирования окиси углерода и хлора невозможно, и опытным путем установлено, что температура, равная 150—200°, является наиболее благоприятной.

Вместе с тем известно, что при взаимодействии одной грамм-молекулы окиси углерода с одной грамм-молекулой хлора выделяется 26,140 *ккал* тепла. Если даже принять, что потери, связанные с лучеиспусканием, нагревом стенок аппарата и контактирующего угля, окажутся равными половине всего тепла, выделяющегося в результате реакции, то и в этом случае температура выходящего из контактного аппарата газа будет равна:

$$\frac{0{,}5 \cdot Q}{C_p} = \frac{0{,}5 \cdot 26140}{C_p} = \frac{13070}{15{,}8} \approx 800°.$$

(Молекулярная теплоемкость фосгена при постоянном давлении C_p равна 15,8 калории).

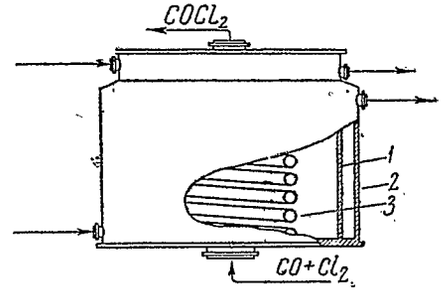
По данным Аткинсона и др. [1], детально изучавших реакцию взаимодействия окиси углерода с хлором в различных условиях, максимальная температура в контактном слое достигает 464°. Это объясняется тем, что часть выделяющегося тепла расходуется на эндотермический процесс диссоциации фосгена. Однако и эта температура, как уже указывалось ранее, является неблагоприятной для реакции получения фосгена. Поэтому наиболее полное удаление тепла из сферы реакции является одним из важных условий ее проведения. Это должно быть учтено при конструировании контактного аппарата.

На практике контактный аппарат приходится охлаждать водой, и следовательно, создать такие совершенные условия теплопередачи от угля к воде, при которых температура во всей контактной массе оказывалась бы одинаковой, очень трудно. Температура в рабочей зоне контактной массы все же достигает обычно 300—400°, и поэтому

[1] Atkinson, Heycock, Pope, Soc., 1410 (1920).

для полноты контактирования приходится увеличивать высоту контактного слоя и процесс вести последовательно в двух аппаратах.

Внешняя форма контактных аппаратов может быть весьма разнообразной, а размеры их зависят от способа производства. При работе на разбавленной окиси углерода контактный аппарат представляет собой колонну высотой в 9—10 *м* и диаметром в 1 *м* с наружным охлаждением. При работе на концентрированной окиси углерода контактный аппарат занимает значительно меньший объем и обычно представляет собой железный, выложенный внутри свинцом цилиндр высотой примерно в 1 *м* и диаметром в 1,5—2 *м* с ложным свинцовым дном, на котором помещается слой активированного угля высотой в 0,9 *м*. Тепло отводится внешним и внутренним охлаждением, для чего аппарат снабжается рубашкой и свинцовыми змеевиками, внутри которых циркулирует вода. Подача смеси окиси углерода с хлором производится снизу. Если в контактный аппарат засыпан свежий активированный уголь, то реакция сосредоточивается сначала в нижних слоях угля. По мере того как уголь, находящийся в рабочей зоне, отрабатывается и теряет свои каталитические свойства, зона реакции постепенно перемещается вверх. Когда вся контактная масса окажется отработанной, уголь заменяют свежим.



Фиг. 17. Контактный аппарат для получения фосгена.

1 — корпус аппарата, *2* — рубашка, *3*—змеевики.

Опыт показал, что с активированным углем среднего качества можно за 24 часа получить около 2 *т* фосгена на 1 *кг* катализатора без заметного уменьшения его активного действия в течение продолжительного времени.

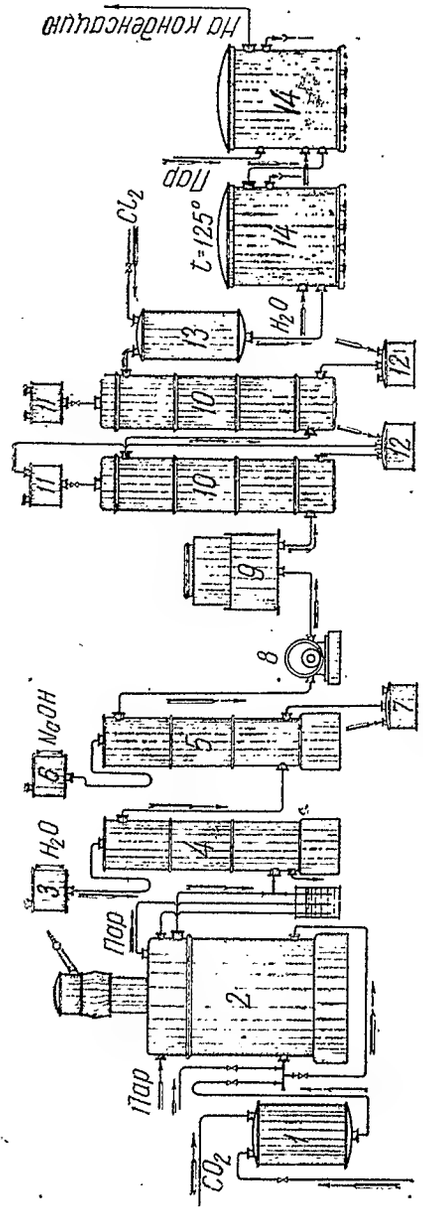
При взаимодействии окиси углерода с хлором в присутствии активированного угля весьма существенной величиной является так называемый «фактор контактирования». Эта величина зависит от скорости прохождения газа и поверхности контакта. Опыт показал, что для взаимодействия 1 $см^3$ газа в секунду вполне достаточна поверхность активированного угля, равная 48—50 $см^2$. Так как для процесса контактирования обычно применяется уголь с диаметром в 12—15 *мм*, то эти данные позволяют подсчитать, какой объем газа можно пропускать через 1 $см^2$ сечения контактного аппарата в одну секунду.

При 90 *см* полезной высоты контактного аппарата на 1 $см^2$ его сечения мы будем иметь объем в 90 $см^3$, из которых 8% остаются для прохода газа, а 92%, или $90 \cdot 0{,}92 = 82{,}8$ $см^3$, заполнены контактным веществом. Считая, что поверхность 1 $см^3$ контактирующего угля диаметром в 12—15 *мм* будет равна $\sim 2{,}3$—$2{,}4$ $см^2$, 82,8 $см^3$ угля будут иметь поверхность, равную $2{,}3 \times 82{,}8 = 188{,}44$ $см^2$. Отсюда легко подсчитать скорость газа, приходящуюся на 1 $см^2$ сечения контактного аппарата. Она окажется равной $\frac{188{,}44}{48} \approx 3{,}92$, или в круглых цифрах 4 $см^3/сек$.

Схема процесса контактирования приведена на фиг. 18.

Газ по выходе из генератора охлаждается до 150° и подается в промывную башню *4*, орошаемую водой, где он освобождается от пыли.

После этого газ направляется в башню *5*, орошаемую 20%-ным раствором едкого натра, где поглощается имеющаяся в нем углекислота.



Фиг. 18. Схема контактирования окиси углерода и хлора.

1—смеситель для CO_2 и кислорода, *2*—генератор, *3*—напорный бак для воды, *4*—промывная башня, орошаемая водой, *5* — промывная башня, орошаемая щелочью, *6* — напорный бак для щелочи, *7* — сборник для щелочи, *8*—экгаустер, *9*—газгольдер, *10*—осушительные колонны, *11*—напорный бак для H_2SO_4, *12*—сборник для отработанной H_2SO_4, *13*—смеситель, *14*—контактный аппарат.

Очищенная таким образом окись углерода собирается в специальном газгольдере *9*, откуда по мере надобности поступает в смеситель для смешения с хлором.

Так как поступающая из газгольдера окись углерода насыщена водяными парами, то, прежде чем попасть в смеситель, она должна быть осушена. Для осушки газ подается в осушительные колонны *10*, орошаемые серной кислотой с $d = 1{,}84$.

Точно так же необходимо предварительно осушать хлор, применяемый для получения фосгена, если он поступает непосредственно из установки для электролиза поваренной соли. Если же применяется жидкий хлор из баллонов, то для получения равномерного тока баллоны необходимо подогревать.

Смешение окиси углерода с хлором производится, как уже указывалось, в смесителе *13*, который представляет собою свинцовый цилиндр с четырьмя дырчатыми поперечными перегородками. Газы входят в смеситель, пройдя предварительно счетчики, через две самостоятельные трубы и направляются через специальную трубу в контактные аппараты *14*.

Практически для того, чтобы по возможности связать весь хлор, который по сравнению с окисью углерода является более дорогим продуктом, берут избыток окиси углерода. При получении фосгена из концентрированной окиси углерода этот избыток равен 3—5%, при работе же на разбавленном газе избыток равен 30%.

Из смесителя смесь окиси углерода с хлором направляется в контактный аппарат, который состоит из двух последовательно соединенных секций. Реакция в первой секции протекает при охлаждении. Здесь образуется около 80% фосгена. Для окончания реакции газ проходит в следующую секцию, которую приходится подогревать. Из контактного аппарата фосген по свинцовой трубе отводится для охлаждения и конденсации.

Конденсация фосгена. При конденсации паров любого вещества предварительно должно быть достигнуто состояние насыщенного пара. Перегретый пар может быть переведен в насыщенный или только охлаждением, или только сжатием, или охлаждением и сжатием одновременно.

Применение повышенного давления при конденсации фосгена в производственных условиях связано с неудобствами, поэтому фосген сжижают только одним охлаждением. Так как технический фосген, поступающий с контактных аппаратов, представляет собой газовую смесь, то конденсация наиболее легко сгущающейся ее составной части — фосгена — начнется при той температуре, при которой парциальная упругость фосгена окажется равной упругости его насыщенного пара.

В этом случае после охлаждения фосгена в газообразном состоянии всегда будет оставаться такое его количество, какое необходимо для насыщения при этой температуре объема неконденсирующихся газов, к нему примешанных. Оно зависит от упругости паров фосгена при этой температуре. Чем меньший парциальный объем занимает фосген в газовой смеси, тем больший объем приходится на долю неконденсирующихся газов и тем большее количество фосгена потребуется для насыщения этого объема.

Таким образом при превращении фосгена в жидкое состояние помимо температуры очень большое значение имеет концентрация фосгена в первоначальной газовой смеси. Чем выше содержание фосгена в газовой смеси, тем относительно большее его количество при любых температурах (ниже температуры, достаточной для достижения состояния насыщенного пара) превратится в жидкость.

Для того чтобы найти математическую зависимость между выходом фосгена и его концентрацией в газовой смеси, допустим, что доля фосгена, т. е. содержание его в единице объема, равна a (здесь a — некоторая правильная дробь); тогда количество неконденсирующихся газов в том же объеме окажется равным $1-a$.

Предположим, что начальная температура фосгена равна T, а температура в конце процесса конденсации — T_1. Далее, обозначим парциальное давление фосгена при температуре T_1 через p.

Так как конденсация фосгена происходит при атмосферном давлении, то парциальное давление неконденсирующихся при температуре T_1 газов будет равно $760 - p$.

Пользуясь уравнением, выражающим объединенный закон Бойля-Мариотта—Гей-Люссака $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{PV}{T}$, можно подсчитать объем неконденсирующихся газов при парциальном давлении $760 - p$ и температуре конденсации T_1.

Объем неконденсирующихся газов равен:

$$V_1 = \frac{(1-a)\,T_1 \cdot 760}{T\,(760-p)}$$ литра в одном литре газовой смеси.

Определив содержание фосгена, находящегося в состоянии насыщенного пара в единице объема при температуре конденсации T_1, которое обозначим через F, можно подсчитать то количество фосгена, которое требуется для насыщения этого объема.

Зная, что упругость пара фосгена при T_1 равна p, можно, пользуясь уравнением Клапейрона $pv = \frac{G}{M} RT$ (G — вес газа, выраженный в граммах, а M — молекулярный вес газа), определить значение F:

$$F = \frac{G}{V} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

или

$$F = \frac{p \cdot M \cdot T}{760 \cdot V \cdot T_1},$$

так как $pV = \frac{p_0 V_0 \cdot T_1}{T} = RT$ (p_0=760 *мм* и V_0=22,4 *л*).

Количество фосгена, насыщающего объем V_1, будет равно

$$\frac{(1-a)\ T_1 \cdot 760}{T\ (760-p)} \times \frac{pMT}{760 \cdot VT_1} = \frac{(1-a)\ M \cdot p}{(760-p)\ V}.$$

Если первоначально, до конденсации, фосгена в литре газовой смеси было $\frac{Ma}{V}$, то очевидно, что количество фосгена, перешедшего из газообразного в жидкое состояние, будет равно

$$\frac{Ma}{V} - \frac{(1-a)\ M \cdot p}{(760-p)\ V}.$$

Таким образом выход жидкого фосгена в процентах, который мы обозначим через A, будет выражаться следующим образом:

$$A = 100\ \frac{\frac{Ma}{V} - \frac{(1-a)\ M \cdot p}{(760-p) \cdot V}}{\frac{Ma}{V}},$$

после преобразования [1]

$$A = 100 \left[1 - \frac{(1-a)\ p}{(760-p)\ a}\right] = 100\ \frac{760 - \frac{p}{a}}{760-p}.$$

Если, например, при работе на концентрированной окиси углерода получается газ с содержанием фосгена в 80—85%, то конденсацию фосгена при аммиачно-рассольном охлаждении можно вести при температуре — 25°. Тогда, зная упругость пара фосгена при этой температуре, можно, пользуясь выведенной формулой, подсчитать, какое количество его превратится из газообразного в жидкое состояние. В газовой смеси фосгена 80%, следовательно, $a = 0{,}8$. При температуре, равной —26,5°, упругость пара фосгена

$$p = 176{,}5\ мм;$$

$$A = 100\ \frac{760 - \frac{176{,}5}{0{,}8}}{760 - 176{,}5} = 100\ \frac{760-220}{760-176{,}5} = 100\ \frac{540}{583{,}5} \approx 90\%.$$

При работе на более разбавленной окиси углерода содержание фосгена в газе, выходящем из контактного аппарата, будет значительно меньше и, естественно, выход жидкого фосгена при тех же условиях конденсации будет ниже. Табл. 37 показывает выход жидкого фосгена при различном процентном содержании фосгена в газовой смеси для одной и той же температуры конденсации — 25°.

Таблица 37

Концентрация $COCl_2$ в % до конденсации	70	60	50	40	30	20	10
Выход жидкого фосгена в %	87	80	70	55	30	0	0

Технологическая схема процесса конденсации фосгена зависит, таким образом, от концентрации его в газовой смеси после контактного аппарата и будет различной при работе на концентрированной окиси углерода и при работе на разбавленной окиси углерода.

В первом случае, как показал расчет, уже при умеренном охлаждении, до —25°, удается сконденсировать 90% всего находящегося в газовой смеси фосгена. Остающийся в газообразном виде не сконденсировавшийся фосген, составляющий около 10% производственной мощности контактной установки, выпускать в атмосферу вместе с неконденсирующимися газами было бы нецелесообразно как с экономической, так и с санитарно-гигиенической точки зрения. Поэтому из остающихся после конденсации газов извлекают остаточный фосген при помощи растворителей, хорошо его растворяющих. Такие растворители должны кипеть значительно выше самого фосгена и быть химически стойкими по отношению к нему и хлору. Для растворения фосгена обычно применялись тетрахлорэтан или ксилол. Фосген затем отгонялся из такого раствора и подвергался нормальной конденсации.

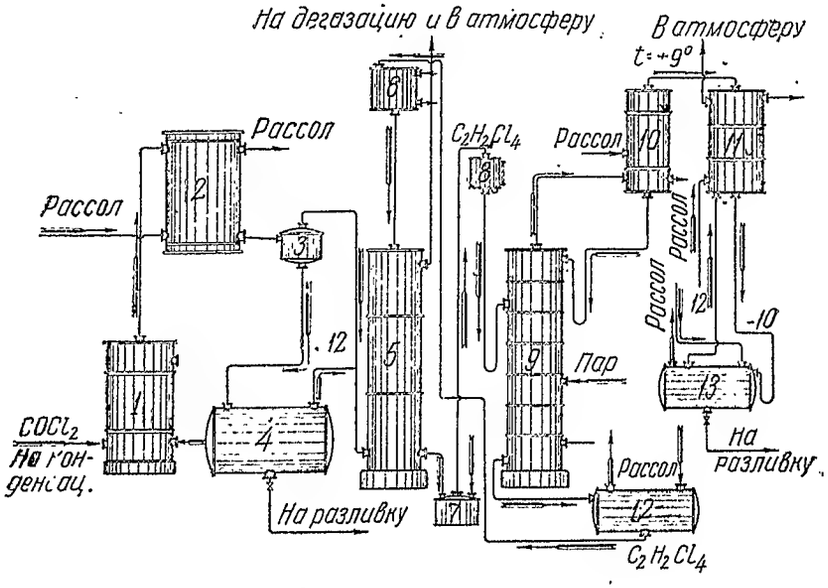
Во втором случае, т. е. при работе на бедном генераторном газе, практически содержащем 30—32% окиси углерода, концентрация фосгена в газовой смеси, выходящей из контактного аппарата, учитывая применяемый в этом случае довольно большой избыток окиси углерода, может достигнуть не более 20%. Фосген такой концентрации при умеренном охлаждении в —25° конденсироваться не будет. Лишь применяя более глубокое охлаждение, можно было бы добиться здесь прямой конденсации. Так как при охлаждении до —85—90° С упру-

[1] В приведенном расчете не учитывается то, что в конденсируемом фосгене присутствует некоторое количество растворимого в нем хлористого водорода, поэтому действительное количество конденсирующегося фосгена будет несколько отличаться от расчетных данных.

гость паров фосгена будет равна ~ 2 *мм*, то выход жидкого фосгена из 20%-ной газовой смеси окажется тогда

$$A = 100 \cdot \frac{760 - \frac{2}{0{,}2}}{760 - 2} \approx 97 - 98\%.$$

Чтобы избежать необходимости прибегать к глубокому охлаждению, фосген предварительно целиком извлекали из газовой смеси тем же тетрахлорэтаном или ксилолом. Из такого раствора выделяли чистый фосген, затем отгонкой и конденсацией при —25° превращали его в жидкое состояние.



Фиг. 19. Схема конденсации фосгена.

1 — водяной холодильник, *2* — конденсатор рассольный, *3*—газоотделитель, *4*—сборник готового продукта, *5*—поглотительная колонна, *6*—напорный бак для растворителя, *7*—сборник для растворов фосгена, *8*—напорный бак для растворов фосгена, *9*—отгонная колонна, *10*—дефлегматор, *11*—холодильник, *12*—холодильник для тетрахлорэтана, *13*—сборник готового продукта.

На производственной установке для сжижения фосгена, получаемого на концентрированной окиси углерода, работа велась следующим образом (фиг. 19).

Реакционные газы, поступающие с контактного аппарата с температурой в 125—150°, направлялись по свинцовой трубе сначала в змеевиковый водяной холодильник *1*, где они охлаждались до 25—30°, а затем для более глубокого охлаждения в конденсатор *2* с охлаждаемым до —25—30° рассолом. Здесь конденсировалась главная масса фосгена.

Из рассольного конденсатора жидкий фосген для отделения от несконденсировавшихся газов направлялся в газоотделитель *3*, откуда самотеком поступал в сборник для готового продукта *4*. Сборник

внутри снабжался змеевиком, по которому циркулировал охлаждающий рассол. Оставшиеся не сконденсированными газы, состоящие из фосгена, CO, N_2, CO_2 и хлористого водорода, для извлечения остаточного фосгена направлялись из газоотделителя в поглотительную колонну *5* с насадкой, орошаемой холодным тетрахлорэтаном или ксилолом. Растворитель подавался из специального напорного бака *6* и для лучшего поглощения непрерывно охлаждался. Промытые растворителем газы отводились через специальный щелочной скруббер, в котором остатки фосгена разрушались гидролизом, и выбрасывались в атмосферу. Раствор фосгена в тетрахлорэтане или ксилоле из поглотительной колонны стекал в сборник *7*, из которого через напорный бак *8* передавался на отгонную колонну *9*. Колонна тарельчатая, кипятильник снабжен в нижней части змеевиком, по которому циркулирует греющий пар. В колонне поддерживается температура около 80°, при которой фосген полностью отгоняется. Пары фосгена частично конденсируются в дефлегматоре *10*, флегма поступает обратно на верхние тарелки отгонной колонны, а пары чистого фосгена окончательно конденсируются в холодильнике *11*. Сток с колонны — горячий тетрахлорэтан или ксилол — после прохождения особого холодильника *12* вновь подается на поглотительную колонну.

Жидкий фосген собирался в сборнике для готового продукта *13*.

Работа с разбавленным фосгеном сводится к тому, что весь фосген будет извлекаться в абсорбционной колонне, орошаемой растворителем, из которого он будет затем отгоняться и только тогда конденсироваться. Ясно, что в этом случае адсорбционно-десорбционная установка будет давать не 10%, а весь производимый на контактных аппаратах фосген. Ниже приводятся данные, показывающие зависимость концентраций фосгена в парах от концентраций фосгена в растворах и температуры кипения таких растворов [1].

Таблица 38

Растворы $COCl_2$ в ксилоле

% $COCl_2$		$t°$ кипения в °С
в жидкости	в парах	
0	0	137,5
1	25	130
2	46	123
3	61	116
5	78,5	103
8	90,5	84
12	97	65
20	99,5	43,5
100	100	8,5

Таблица 39

Растворы $COCl_2$ в тетрахлорэтане

% $COCl_2$		$t°$ кипения в °С
в жидкости	в парах	
0	0	83,5
1	23,5	81,5
2	36,5	80
4	64	75,5
7	79,2	70
12	89,8	61
18	94,5	52
25	97,5	42,5
35	99,2	31,7
100	100	8,5

[1] Киреев, Каплан, Злобин, Ж. Х. П., *8*, 949—951 (1935).

Процесс производства фосгена из концентрированной окиси углерода практически более выгоден, нежели аналогичный процесс, основанный на разбавленной окиси углерода. Преимущества получения фосгена из концентрированной окиси углерода следующие: 1) высокие выходы готового продукта и вследствие этого меньший по сравнению со способом производства из разбавленного газа расход исходных материалов; 2) незначительные потери растворителя при поглощении фосгена.

Кроме того, фосген из разбавленного газа значительно труднее извлекать, и объем аппаратов. применяющихся при получении разбавленного фосгена, значительно больше соответствующих аппаратов, которые применяются при получении концентрированного фосгена.

Данные, приводимые М. и Л. Жаке [1] и сведенные в табл. 40, вполне подтверждают сказанное.

Таблица 40

Расход на 1 *т* фосгена в *кг*	Разбавленный газ	Концентрированный газ	Вычислено
Хлор	905	750	717
Кокс (80% С)	400	300	250
Тетрахлорэтан	100	10	—

Фосген, получаемый из разбавленного газа, содержит до 5% хлора, так как, несмотря на большой избыток окиси углерода, все же не достигается полного превращения хлора. Фосген, полученный из концентрированной окиси углерода, содержит 1—2% хлора.

6. ДИФОСГЕН

(Трихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты)

Дифосген под названиями «Per-stoff», «сюрпалит» или «суперпалит» применялся во время империалистической войны в больших количествах в артиллерийских химических снарядах и в газовых минах для тех же целей, как и фосген; перед последним он имеет то преимущество, что снаряжение им различных оболочек может производиться гораздо проще и удобнее.

Дифосген служил также составной частью для ряда рецептур, в которые входили, например, летучие высокотоксичные и одновременно и раздражающие мышьяковистые вещества (этилдихлорарсин и т. п.).

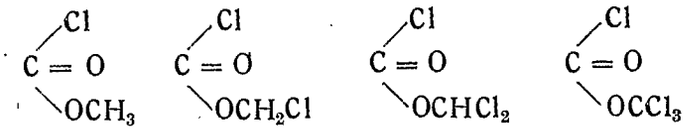
Практически дифосген относится к группе нестойких БХВ, так как его сравнительно невысокая температура кипения и значительная упругость пара не позволяют удерживаться на местности длительное время. Все же точнее было бы, повидимому, расценивать

[1] M. et L. Jacqué, Chim. et Ind., *19*, 24 (1928), *22*, 19 (1929).

дифосген как полустойкое БХВ, особенно в случаях применения его при низких температурах; возможно, что в этих случаях он и может сохраняться на местности в течение нескольких часов.

По характеру своего физиологического действия как дифосген, так и другие хлорпроизводные метилового эфира хлоругольной кислоты в общем аналогичны фосгену. Наиболее близкими к фосгену токсическими свойствами обладает дифосген. Степень токсичности других хлоругольных эфиров значительно ниже, чем у фосгена.

Все хлоругольные эфиры:



начиная от метилового эфира хлоругольной кислоты и кончая дифосгеном, помимо своих основных токсических свойств обладают также и некоторым раздражающим действием. Это раздражающее действие сильнее всего обнаруживается у монохлорметилового эфира хлоругольной кислоты и постепенно понижается по мере увеличения количества галоидов в метиловой группе. Как уже было указано, действие дифосгена на организм примерно такое же, как и фосгена, и зависит, вероятно, от распада дифосгена в легких на две молекулы фосгена. Внешние признаки при отравлении дифосгеном и фосгеном довольно сходны между собой.

Непереносимая раздражающая концентрация приблизительно равна около 0,075 *мг/л*. Кожным действием дифосген не обладает.

7. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФОСГЕНА

Трихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты, или дифосген $ClC(=O)OCCl_3$, впервые полученный в 1847 г. Кагуром [1], представляет собою бесцветную, тяжелую, подвижную жидкость, слегка дымящуюся на воздухе. Запах дифосгена напоминает запах фосгена.

При нормальном давлении температура его кипения 128° [2]. Температура плавления — 57°.

При пониженном давлении дифосген кипит при следующих температурах [3, 4]:

p в *мм*	*t* в °С
2—4	0
10	20
50	49
750	127

[1] Cahours, Ann. chim. phys. (3), *19*, 352 (1847).
[2] Hentschel, Journ. pr. Chem. (2), *36*, 100 (1887).
[3] Hood, Murdock, Journ. phys. Chem., *23*, 509 (1919).
[4] Kling, Florentin, Lassieur, Schmutz, C. R., *169*, 1047 (1919).

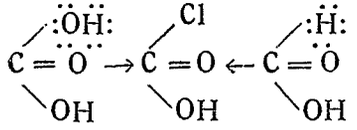
Удельный вес дифосгена $d_4^{14} = 1{,}6525$ и $d_4^{15} = 1{,}644$ [1]; коэфициент лучепреломления $n_D^{22} = 1{,}4566$[2]; вязкость $\eta = 0{,}75$.

В воде дифосген растворим очень мало, хорошо растворяется во многих органических растворителях, в галоидопроизводных жирных углеводородов, в простых и сложных эфирах, ароматических углеводородах.

Сам дифосген может, в свою очередь, служить растворителем для многих органических соединений, в частности, например, для фосгена.

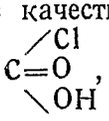
8. ПОЛУЧЕНИЕ ДИФОСГЕНА

Дифосген, или трихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты, может также рассматриваться и как хлорпроизводное метилового эфира хлормуравьиной кислоты, смотря по тому, считаем ли мы эту кислоту получающейся от замены одного гидроксила на хлор в угольной кислоте, или от замены водорода муравьиной кислоты на хлор:

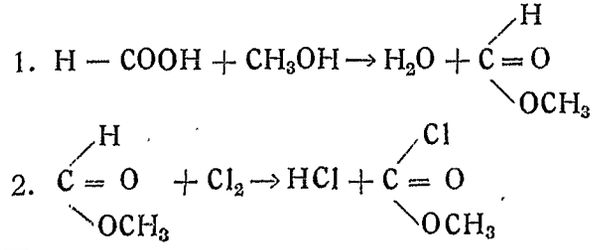


Получение дифосгена обычно заключается в том, что сперва проводят синтез метилового эфира хлоругольной кислоты, или метилхлорформиата, а затем его хлорируют.

Для синтеза метилхлорформиата можно воспользоваться обычными методами получения сложных эфиров, т. е. осуществить взаимодействие кислоты со спиртом в присутствии водоотнимающих средств или же взаимодействие между спиртом и хлорангидридом кислоты.

Для того чтобы провести реакцию по первой схеме, необходимо применить в качестве исходного вещества хлоругольную кислоту. Эта кислота  , как было уже указано, в свободном виде не существует, и поэтому реакция получения метилхлорформиата методом этерификации может быть проведена следующим образом.

Сначала получают метиловый эфир муравьиной кислоты действием метилового спирта на свободную муравьиную кислоту, затем полученный эфир хлорируют, в результате чего образуется метиловый эфир хлормуравьиной или хлоругольной кислоты [3]:



[1] Grignard, Rivat, Urbain, C. R., *160*, 1145 (1919).
[2] Grignard, Rivat, Urbain, C. R., *169*, 1075 (1919).
[3] Hentschel, Journ. pr. Chem. (2), *36*, 213 (1887).

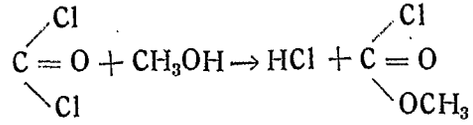
Метиловый эфир муравьиной кислоты может быть получен нагреванием концентрированной (95%) муравьиной кислоты с метиловым спиртом и последующей отгонкой получающегося эфира. Для этой реакции можно применять и разбавленную (80%) муравьиную кислоту. Для того чтобы воспрепятствовать гидролизу получающегося эфира, в последнем случае необходимо присутствие водоотнимающих средств, бисульфата натрия или серной кислоты [1].

Есть указание, что такой эфир получается с хорошими выходами действием окиси углерода на безводный метиловый спирт в присутствии алкоголята натрия под давлением в 200 атмосфер и при температуре 60—100° [2].

Метиловый эфир муравьиной кислоты представляет собою бесцветную, нерастворимую в воде подвижную жидкость с температурой кипения 32,5° и удельным весом при 4° равным 0,993.

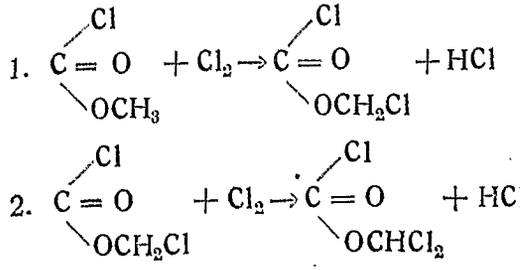
При хлорировании тщательно высушенного эфира в первую очередь, как обычно, замещается водород, связанный с карбонильной группой, и получается метиловый эфир хлормуравьиной кислоты.

Гораздо проще метилхлорформиат получается по второму методу—реакцией метилового спирта с фосгеном, который является хлорангидридом хлоругольной кислоты, или полным хлорангидридом угольной кислоты [3]. Реакция протекает с выделением хлористого водорода по уравнению:

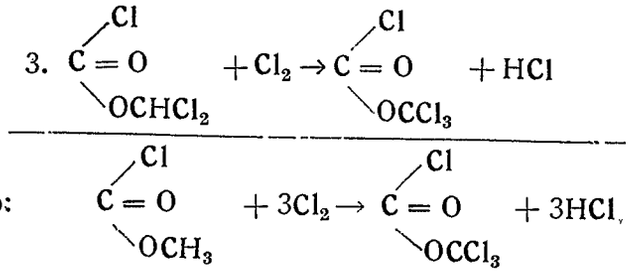


Метилхлорформиат представляет собою бесцветную, нерастворимую в воде, резко пахнущую жидкость с $t°$ кипения 71° и $d_4^{15} = 1{,}236$.

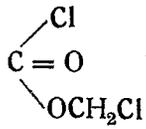
Полученный тем или иным путем метилхлорформиат обрабатывается газообразным хлором, при этом происходит последовательное замещение всех трех водородов в метоксильной группе на хлор. Таким образом реакция протекает в три фазы и образуются монохлорметиловый, дихлорметиловый и трихлорметиловый эфиры хлоругольной кислоты по следующей схеме:

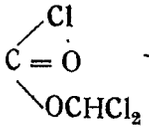


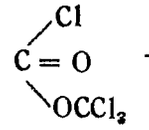
[1] Senderens, Abouleng, C. R., *152*, 1671 (1911).
[2] Амер. пат. 1567312.
[3] Grignard, Rivat, Urbain, C. R., *169*, 1075 (1919).



Все получающиеся в процессе хлорирования вещества представляют собою бесцветные, нерастворимые в воде жидкости со следующими физическими свойствами:


— монохлорметиловый эфир хлоругольной кислоты, t^0 кипения 106°, $d = 1{,}456$


— дихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты, t^0 кипения 110°, $d = 1{,}560$


— трихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты, t^0 кипения 128°, $d = 1{,}654$

Получение метилхлорформиата из фосгена и метилового спирта с последующим хлорированием полученного продукта в настоящее время является промышленным методом изготовления дифосгена.

Более подробно условия его получения будут рассмотрены при описании технологической схемы производства дифосгена.

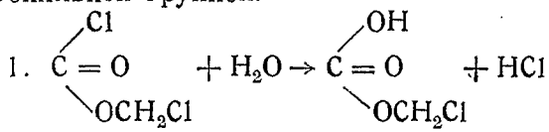
9. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФОСГЕНА И ХЛОРИРОВАННЫХ ЭФИРОВ ХЛОРУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Реакции с водой и щелочами. Хлорированные эфиры хлоругольной кислоты, в том числе и дифосген, разлагаются водой. Гидролиз на холоду протекает медленно и значительно ускоряется при нагревании и в присутствии щелочей.

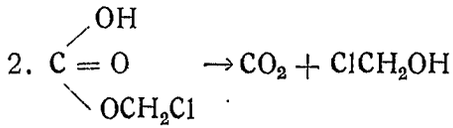
Схему гидролиза этих соединений можно себе представить, если исходить из их химической структуры, согласно которой они являются сложными эфирами и хлорангидридами одновременно.

Так, при гидролизе монохлорметилового эфира хлоругольной кислоты вода в первую очередь будет реагировать с галоидом, имеющим

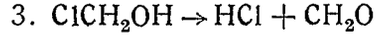
хлорангидридный характер, т. е. с галоидом, связанным непосредственно с карбонильной группой:



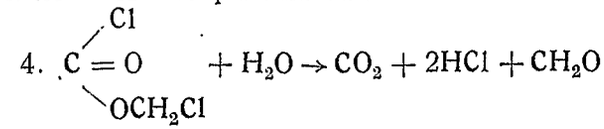
Получающийся монохлорметиловый эфир угольной кислоты — вещество непрочное, в свободном виде не существует и в момент своего появления разлагается с выделением CO_2 и монохлорметилового спирта по схеме:



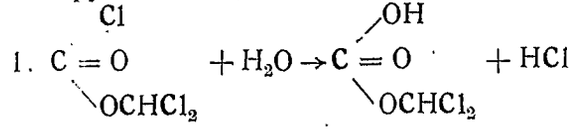
У монохлорметилового спирта углеродный атом одновременно связан с галоидом и гидроксильной группой. Такие вещества точно так же непрочны и обычно распадаются с выделением хлористого водорода. В данном случае кроме хлористого водорода выделится еще формальдегид по схеме:

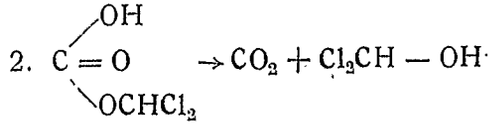


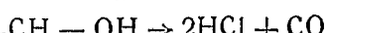
Таким образом реакция гидролиза монохлорметилового эфира хлоругольной кислоты протекает с выделением и формальдегида и суммарно может быть изображена так:

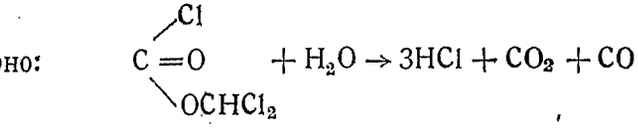


Аналогичным образом можно представить гидролиз дихлорметилового эфира хлоругольной кислоты:



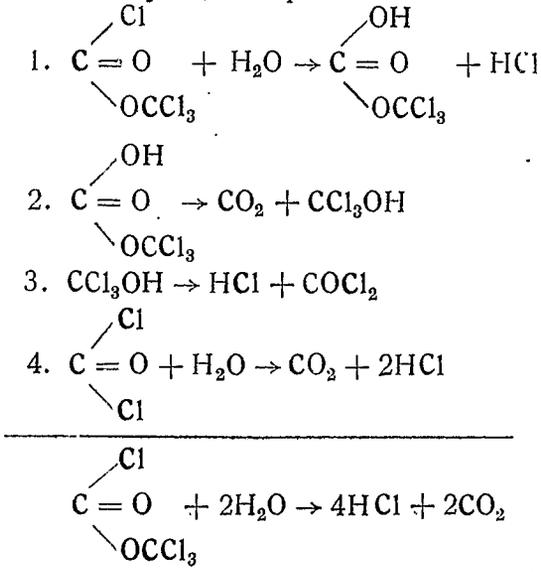






Следовательно, дихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты при гидролизе превращается в HCl, CO_2 и окись углерода.

Гидролиз трихлорметилового эфира хлоругольной кислоты т. е. дифосгена, протекает следующим образом:

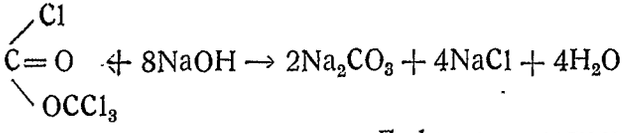


Суммарно:

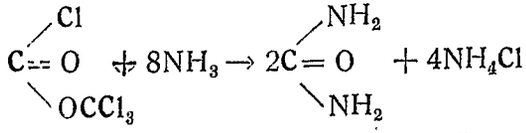
Дифосген разлагается на углекислоту и хлористый водород.

Едкие щелочи реагируют с хлоругольными эфирами по такой же схеме, давая лишь карбонаты и соли соляной кислоты [1,2].

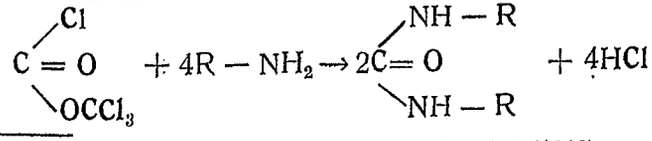
Реакция дифосгена с едким натром протекает по следующему уравнению:



Реакция с аммиаком и аминами. Дифосген реагирует с водным аммиаком, при этом образуются мочевина и хлористый аммоний по уравнению [3]:

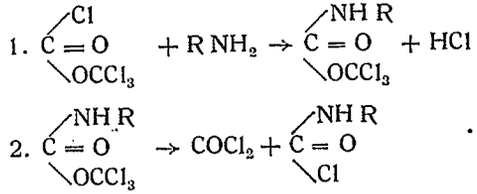


Первичные амины реагируют с дифосгеном и образуют симметрично замещенные мочевины [4,5]:



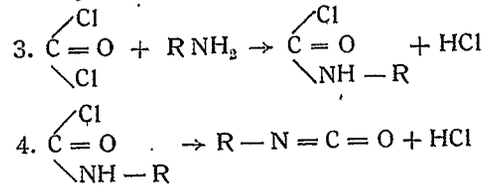
[1] Hood, Murdock, Journ. phys. Chem., *23*, 509 (1919).
[2] M. Delepine, Bull (4), *27*, 39 (1920).
[3] Hentschel, Journ. pr. Chem. (2), *36*, 309 (1887).
[4] Kling, Florentin, Lassieur, Schmutz, C. R., *169*, 1047 (1919).
[5] Мельников, Ж. Р. Х. О., *62*, 631 (1930).

Эта реакция, повидимому, протекает таким образом, что вначале с амином реагирует хлор, связанный с карбонильной группой, давая замещенные трихлорметилуретана, которые разлагаются с выделением фосгена и образованием хлорангидрида фениламиноугольной кислоты [1]:

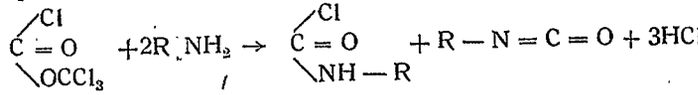


В дальнейшем направление реакции будет зависеть от количественного соотношения между дифосгеном и амином.

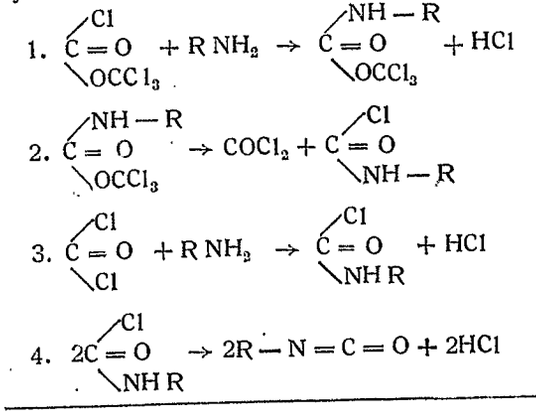
При недостатке амина образующийся фосген будет вступать во взаимодействие только с одной молекулой амина, давая фенилизоцианат:

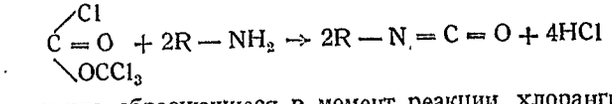


Суммарно схема реакции выразится следующим образом:

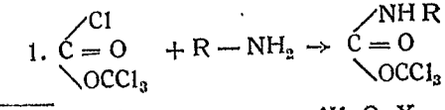


Иногда получается только фенилизоцианат по уравнению:

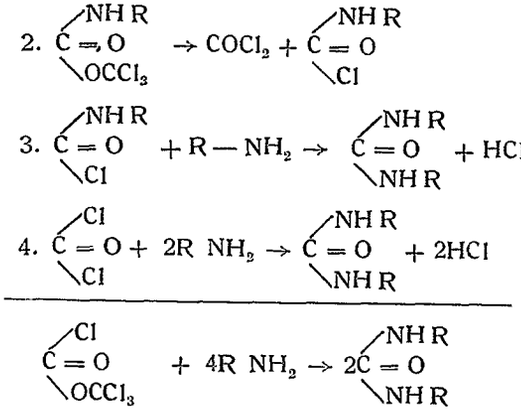




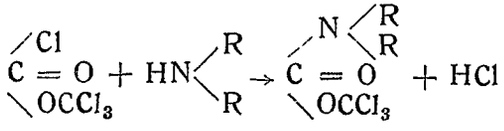
При избытке амина образующиеся в момент реакции хлорангидрид фениламиноугольной кислоты и фосген будут реагировать с амином, образуя дифенилмочевину:



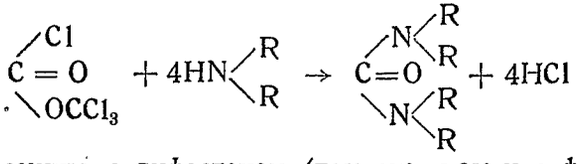
[1] Мельников, Винокуров, Ж. О. Х., *2*, 484 (1932).



Вторичные амины точно так же реагируют с дифосгеном, и в данном случае преимущественно реагирует хлор, связанный с карбонильной группой; получаются соответствующие замещенные трихлорметилуретана:

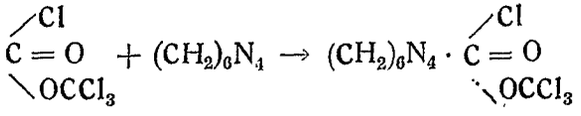


Наряду с этой основной реакцией образуются также тетразамещенные производные мочевины:

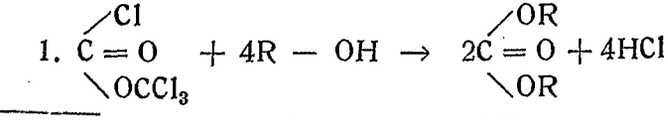


Третичные амины с дифосгеном (так же, как и с фосгеном) по обычной схеме не реагируют.

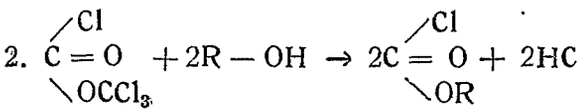
С уротропином дифосген дает продукт присоединения, структура которого не установлена:



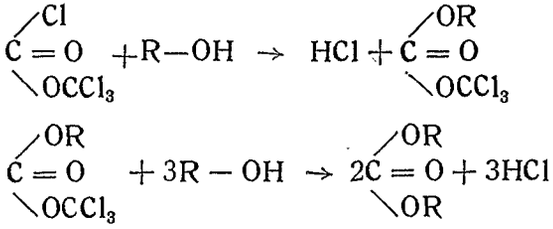
Реакции со спиртами и фенолами. Дифосген вступает во взаимодействие со спиртами. Первичные и вторичные спирты образуют преимущественно соответствующие карбонаты и лишь в небольшом количестве хлоругольные эфиры [1,2]:



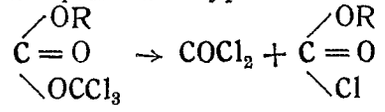
[1] Hentschel, Journ. pr. Chem., *36*, 214 (1887).
[2] Grignard, Rivat, Urbain, C. R., *169*, 1145 (1919).



И в этом случае в первую очередь реагирует атом хлора, находящийся у карбонильной группы, с одной частицей спирта. Вначале образуются алкилтрихлорметилкарбонаты, и лишь затем, в результате вторичной реакции с избытком спирта, при нагревании получаются карбонаты [1,2]:

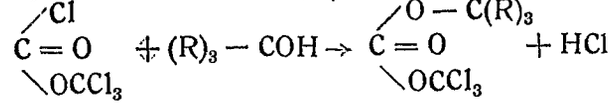


Алкилтрихлорметилкарбонаты при нагревании частично разлагаются с выделением фосгена по уравнению:

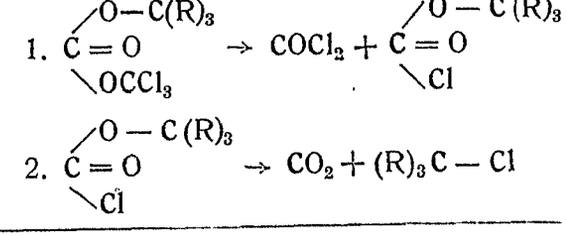


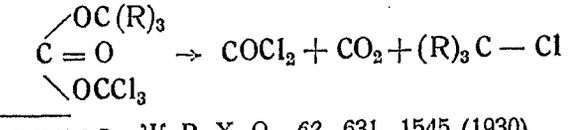
Алкилтрихлорметилкарбонаты с менее тяжелыми радикалами оказываются более устойчивыми, нежели аналогичные вещества с более тяжелыми радикалами.

Третичные спирты реагируют с дифосгеном сначала по общей схеме, т. е. образуют алкилтрихлорметилкарбонаты по уравнению:



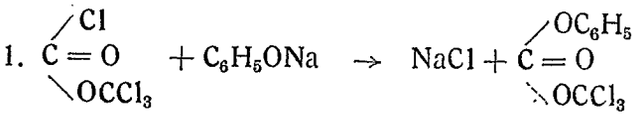
Эти соединения оказываются, однако, настолько неустойчивыми, что в момент реакции распадаются с выделением фосгена, CO_2 и соответствующих галоидных алкилов по схеме:

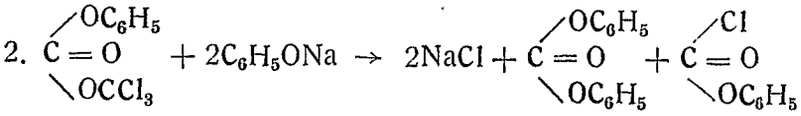


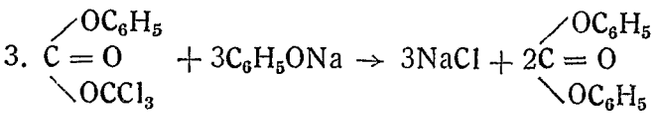


[1] Мельников, Ж. Р. Х. О., *62*, 631, 1545 (1930).
[2] Kling, Florentin, Jacob, C. R., *170*, 111 (1920).

С фенолятами дифосген реагирует в водной среде с образованием арилтрихлорметилкарбонатов [1, 2, 3, 4], которые в дальнейшем, в зависимости от количества избыточного фенолята, образуют карбонаты или хлоругольные эфиры:

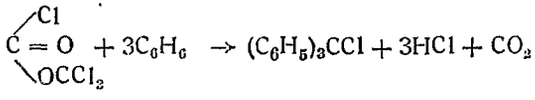




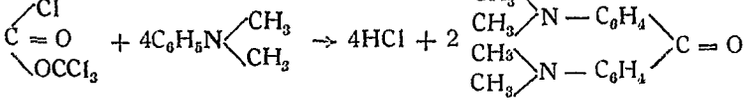


Аналогичным образом реагируют и фенолы. Впрочем, некоторые замещенные фенолы образуют сразу соответствующие карбонаты, а в присутствии салициловой кислоты происходит гидролиз дифосгена.

Из других реакций дифосгена можно отметить следующие. Дифосген вступает в реакцию Фриделя и Крафтса, образуя с бензолом в присутствии безводного треххлористого алюминия трифенилхлорметан по уравнению[1]:



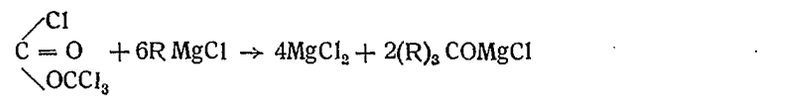
Здесь, повидимому, под влиянием $AlCl_3$ происходит распад дифосгена с образованием CCl_4, который в дальнейшем и вступает в реакцию Фриделя и Крафтса. К этому же типу принадлежит реакция дифосгена с диметиланилином[5]. В этом случае так же, как и при фосгене в присутствии безводного хлористого алюминия или хлористого цинка, образуется так называемый кетон Михлера:



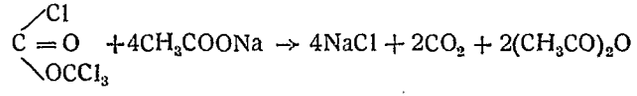
С альдегидами дифосген вступает во взаимодействие аналогично фосгену.

[1] Hentschel, Journ. pr. Chem. (2), *36*, 311 (1887).
[2] Kling, Florentin, Lassieur, Schmutz, C. R., *169*, 1166 (1919).
[3] Мельников, Ж. Р. Х. О., *62*, 631 (1930).
[4] Мельников, Ж. Р. Х. О., *62*, 1671 (1930).
[5] Герм. пат. 29960; 34607.

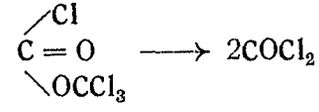
С магнийорганическими соединениями дифосген реагирует, давая, как и при реакции с фосгеном, третичные спирты:



С безводным уксуснокислым натрием дифосген реагирует, образуя уксусный ангидрид [1]:

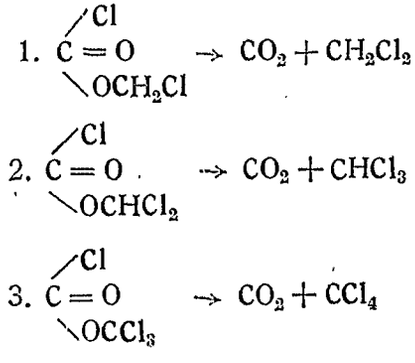


Распад дифосгена. Дифосген — вещество, термически недостаточно устойчивое. При нагревании до температуры, равной 300—350°, он распадается с образованием двух частиц фосгена [2, 3]:



При более низких температурах дифосген, повидимому, не разлагается. Так, при продолжительном кипячении дифосгена с обратным холодильником практически никакой потери веса не наблюдалось [4, 5].

Пористые тела, например, активированный уголь, являются катализаторами разложения дифосгена. В их присутствии распад может происходить и при более низких температурах. В присутствии же таких катализаторов, как галоидопроизводные некоторых металлов: $AlCl_3$; $AlBr_3$; $FeCl_3$; $ZnCl_2$; $CuCl_2$; AgCl; $SbCl_3$; $SbCl_5$, дифосген, а также и хлоругольные эфиры разлагаются и по иной схеме, с образованием CO_2 и других продуктов:



[1] Мельников, Сидорова, Журнал общей химии, *1*, 740 (1931).
[2] Ramsperger, Saddington, Am. Soc., *55*, 214 (1933).
[3] Marotta, Gazz. chim. Ital., *59*, 955 (1929).
[4] Hood, Murdock, Journ. phys. Chem., *23*, 498 (1919).
[5] Hentschel, Journ. pr. Chem. (2), *36*, 99 (1887).

Такой распад дифосгена [1, 2] и хлоругольных эфиров в отличие от термического можно назвать каталитическим распадом. Он не всегда протекает одинаково, а интенсивность его в большой степени зависит от свойств катализатора и температуры.

В присутствии вышеперечисленных галоидных металлов дифосген при температуре кипения разлагается с образованием CO_2 и фосгена одновременно. При этом $AlCl_3$ направляет распад преимущественно в сторону образования CO_2; $FeCl_3$ — главным образом в сторону образования фосгена. Монохлор- и дихлорметиловый эфиры хлоругольной кислоты в этих условиях также, повидимому, частично разлагаются с выделением фосгена:

$$1.\ \begin{matrix} \diagup Cl \\ C=O \\ \diagdown OCH_2Cl \end{matrix} \rightarrow COCl_2 + CH_2O$$

$$2.\ \begin{matrix} \diagup Cl \\ C=O \\ \diagdown OCHCl_2 \end{matrix} \rightarrow COCl_2 + HCl + CO$$

Наименее устойчивым из этих соединений является дихлорметиловый эфир, распад которого в заметной степени начинается уже на холоду.

Распад дифосгена в присутствии хлоридов металлов до конца обычно не идет и на известной ступени останавливается, повидимому, вследствие отравления катализатора.

Распад дифосгена под влиянием повышенной температуры и катализаторов имеет большое практическое значение. Хотя сам дифосген в химически чистом виде на металлы не действует, но технические его препараты могут содержать некоторое количество хлористого водорода, который при хранении дифосгена будет разъедать металлическую (железную) оболочку и давать $FeCl_3$. Для предохранения дифосгена от распада при его хранении, т. е. для стабилизации его, к нему рекомендовано добавлять небольшое количество одно- или многоатомных фенолов, которые связывают образующееся хлорное железо в виде инертных комплексных соединений.

Легкая разлагаемость дифосгена с образованием фосгена, характерная и для других соединений, содержащих трихлорметоксильную группу, послужила французским химикам Клингу и Флорентину [3] основанием предположить, что дифосген и другие подобные ему соединения могут существовать в таутомерной форме с четырехвалентным кислородом:

$$1.\ X-CO-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{O}}=CCl_2 \qquad 2.\ X-\underset{\diagdown Cl \diagup}{CO-O}=CCl_2$$

Именно такие соединения, по мнению этих авторов, должны легко отщеплять фосген. Некоторым подтверждением возможности такой таутомерии является, по их мнению, несколько повышенная молекулярная рефракция соединений,

[1] Kling, Florentin, Lassieur, Schmutz, C. R., *169*, 1046 (1919).

[2] Grignard, Rivat, Urbain, C. R., *169*, 1074, 1143 (1919).

[3] Kling, Florentin, C. R., *172*, 163 (1921).

содержащих трихлорметоксильную группу. Однако сравнительно недавно были синтезированы вещества с трихлорметоксильной группой, у которых молекулярная рефракция оказалась даже несколько ниже теоретически подсчитанной. Существование подобной таутомерии является, таким образом, недостаточно обоснованным.

10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ДИФОСГЕНА

Технический метод получения дифосгена основан на исчерпывающем хлорировании метилхлорформиата, который получается взаимодействием метилового спирта с фосгеном. Технологическая схема производства состоит поэтому из двух стадий: 1) получение метилхлорформиата и 2) хлорирование метилхлорформиата.

Получение метилхлорформиата. Метиловый эфир хлоругольной кислоты получается действием фосгена на метиловый спирт по уравнению:

$$\begin{matrix} \diagup Cl \\ C=O \\ \diagdown Cl \end{matrix} + CH_3OH \rightarrow \begin{matrix} \diagup Cl \\ C=O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} + HCl$$

Однако наряду с этой реакцией, при которой лишь один хлор в фосгене замещается на метоксильную группу, может в зависимости от внешних условий реагировать и второй хлор с образованием диметилового эфира угольной кислоты — диметилкарбоната:

$$\begin{matrix} \diagup Cl \\ C=O \\ \diagdown Cl \end{matrix} + 2CH_3OH \rightarrow \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ C=O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix} + 2HCl$$

Диметилкарбонат представляет собой нерастворимую в воде жидкость с температурой кипения 91° и $d = 1{,}081$ и, как мы увидим дальше, присутствуя в виде примеси в метилхлорформиате, будет также подвергаться хлорированию. Таким образом получающийся в результате побочной реакции диметилкарбонат является вредной примесью, тем более, что ввиду близости его температуры кипения к температуре кипения метилхлорформиата его трудно отделить от метилхлорформиата перегонкой.

Относительные количества получаемых здесь веществ зависят, главным образом, от соотношения вводимых в реакцию метилового спирта и фосгена и от порядка их введения.

Уже из приведенных уравнений видно, что при избытке метилового спирта реакция пойдет, главным образом, с образованием диметилкарбоната. Правда, можно получать метилхлорформиат и в том случае, если пропускать фосген в метиловый спирт, но тогда необходимо реакцию вести при очень сильном охлаждении [1]. Поэтому для при-

[1] При действии безводного HCl на метиловый спирт могут итти и такие побочные реакции:

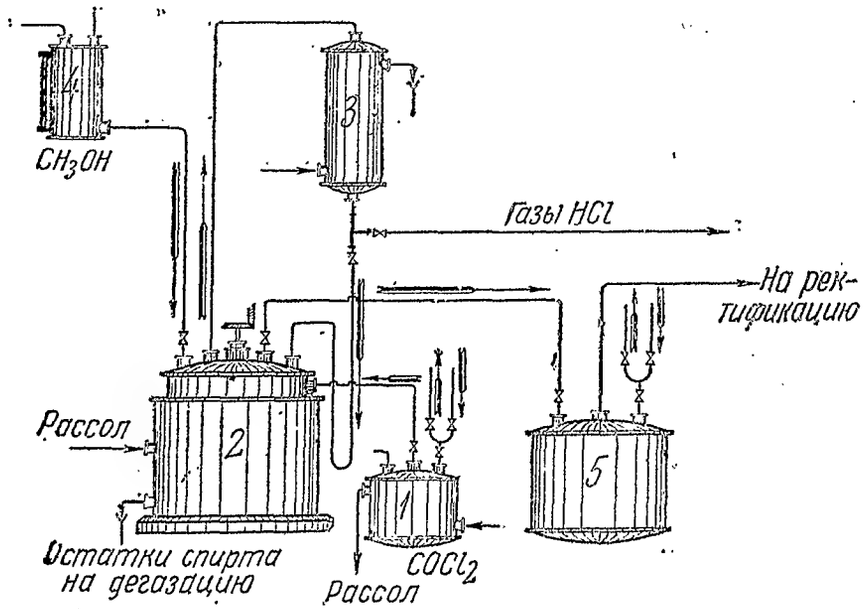
$$CH_3OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O,$$

а образующаяся вода будет частично реагировать с фосгеном:

$$COCl_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2HCl.$$

готовления больших количеств метилхлорформиата гораздо удобнее вести реакцию таким образом, чтобы в любой ее момент фосгена было в избытке. Это достигается тем, что метиловый спирт приливают к жидкому фосгену или к его раствору в готовом уже метилхлорформиате. В этом случае удается в значительной степени избежать побочного образования диметилкарбоната.

Практически процесс получения метилхлорформиата проводится таким путем (фиг. 20). Жидкий фосген, находящийся в специальном сборнике *1* с рассольным охлаждением, подается в реактор *2*. Фосгена берется избыток в 5—10% против теоретически необходимого количества.



Фиг. 20. Схема получения метилхлорформиата.

1—сборник для жидкого фосгена, *2*—реактор, *3*—обратный холодильник, *4*—мерник для метанола, *5*—сборник готового продукта.

Реактор представляет собой железный, покрытый изнутри свинцом аппарат, снабженный освинцованной мешалкой, обратным холодильником *3* и свинцовым змеевиком, внутри которого циркулирует охлаждающий рассол.

Если реакция проводится в первый раз, то в реактор вводят некоторое количество готового метилхлорформиата для растворения фосгена. В дальнейшем по окончании каждой реакции некоторое количество готового продукта оставляется в реакторе для последующих операций.

Затем постепенно при перемешивании в реактор приливается из мерника *4* безводный метиловый спирт. Метиловый спирт должен быть чистым. Примесь, например, ацетона приведет к загрязнению метилхлорформиата продуктами конденсации ацетона, которые останутся и в конечном продукте — дифосгене. В реакторе все время должна поддерживаться температура от 0 до —5°.

Выделяющийся хлористый водород отводится через обратный холодильник, охлаждаемый рассолом, в керамиковую поглотительную башню с коксовой насадкой, орошаемую водой. В обратном холодильнике конденсируются увлекаемые газообразным хлористым водородом пары метилхлорформиата. По окончании процесса продукт передавливается в предназначенный для него сборник *5*.

Поглотительная башня служит не только для поглощения HCl, но и для разрушения водой неизбежно увлекаемых некоторых количеств паров фосгена и метилхлорформиата. Эти потери обусловливают то, что расход фосгена и метилового спирта превышает теоретически необходимый.

Хлорирование метилхлорформиата. При хлорировании метилхлорформиата, которое при получении дифосгена проводится в один прием, без выделения промежуточных продуктов хлорирования, наибольшее значение имеют: 1) чистота исходного вещества, 2) температура реакционной среды и 3) освещение.

Метилхлорформиат, как уже указывалось, обычно содержит в качестве примеси диметилкарбонат, который, участвуя в процессе хлорирования, может давать целый ряд хлорпроизводных следующего состава:

1. $C(=O)(OCH_3)(OCH_2Cl)$ — $t°$ кипения 138°, $d = 1{,}297$
2. $C(=O)(OCH_2Cl)_2$ — » 175—176°, $d = 1{,}33\uparrow$
3. $C(=O)(OCHCl_2)(OCH_3)$ — » 48—49° ($p = 18$ *мм*), $d = 1{,}412$
4. $C(=O)(OCHCl_2)(OCH_2Cl)$ — » 178°, $d = 1{,}553$
5. $C(=O)(OCHCl_2)_2$ — » 182—183°
6. $C(=O)(OCCl_3)(OCH_3)$ — » 161—163°, $d = 1{,}525$
7. $C(=O)(OCCl_3)(OCH_2Cl)$ — » 110° ($p = 50$ *мм*)
8. $C(=O)(OCCl_3)(OCHCl_2)$ — » 115° ($p = 50$ *мм*)
9. $C(=O)(OCCl_3)_2$ — $t°$ плавления 79°, $t°$ кипения 205° с разложением (так наз. трифосген)

Действие хлора на технический метилхлорформиат, содержащий диметилкарбонат, изучалось французскими химиками Гриньяром, Рива и Урбеном [1]. Они обнаружили, что продукт хлорирования наряду с хлорпроизводными метилхлорформиата содержит также:

монохлордиметилкарбонат $C(=O)(OCH_3)(OCH_2Cl)$

тетрахлордиметилкарбонат $C(=O)(OCHCl_2)(OCHCl_2)$ или $C(=O)(OCCl_3)(OCH_2Cl)$

и гексахлордиметилкарбонат $C(=O)(OCCl_3)(OCCl_3)$

Так как количество необходимого для хлорирования хлора обычно рассчитывается только на метилхлорформиат, то конечный продукт, естественно, наряду с хлорпроизводными диметилкарбоната может также содержать и недохлорированный метилхлорформиат, т. е. монохлорметиловый и дихлорметиловый эфиры хлоругольной кислоты.

Все эти примеси, будучи в большинстве случаев менее токсичными, нежели дифосген, оказываются недостаточно стойкими при хранении. Так, тетрахлордиметилкарбонат может, повидимому, распадаться, особенно легко в присутствии железа, на фосген и формальдегид и, по всей вероятности, и на CO_2, CCl_4 и формальдегид:

1. $C(=O)(OCCl_3)(OCH_2Cl) \rightarrow 2COCl_2 + CH_2O$

2. $C(=O)(OCCl_3)(OCH_2Cl) \rightarrow CO_2 + CCl_4 + CH_2O$

Повидимому, и другие хлорпроизводные диметилкарбоната точно так же могут распадаться по аналогичным схемам. Таким образом примеси хлоругольных эфиров и хлорпроизводных диметилкарбоната понижают стойкость дифосгена.

Поэтому применяемый для хлорирования метилхлорформиат по возможности должен содержать лишь очень небольшое количество диметилкарбоната.

Температура реакции имеет очень большое значение для процесса хлорирования метилхлорформиата.

При низких температурах хлор сначала будет, главным образом, растворяться в метилхлорформиате и реагировать лишь после некоторого накопления в реакционной массе. Реакция в таком случае будет протекать периодически, вспышками, что на практике может привести даже к взрывам. Процесс идет спокойно, если хлорирование вести при нагревании.

[1] Grignard, Rivat, Urbain, C. R., *169*, 1074 (1919).

Температуру приходится при этом все время повышать по мере хода хлорирования.

Дело в том, что метилхлорформиат, кипящий при 71°, сравнительно легко и быстро хлорируется до моно- и дихлорметилового эфира хлоругольной кислоты. Замещение последнего атома водорода в дихлорметиловом эфире хлоругольной кислоты на хлор требует уже более жестких температурных условий.

Обычно хлорирование метилхлорформиата начинают при $t°$ 30—40° и, постепенно повышая ее, заканчивают реакцию при 110—112°.

По мнению Гриньяра, вести хлорирование при более высоких температурах нецелесообразно, так как в этих условиях начинает сильно сказываться распад дифосгена с образованием фосгена [1].

Выход продукта никогда не достигает теоретического, так как всегда имеются потери, связанные с уносом продуктов хлорирования выделяющимся при реакции хлористым водородом.

Не меньшее значение при реакции хлорирования метилхлорформиата имеет интенсивность освещения реакционного пространства. Это очень важный фактор при реакциях хлорирования алифатических соединений.

Свет, как показал опыт, в сильнейшей степени влияет на продолжительность реакции. Скорость хлорирования увеличивается в зависимости от интенсивности освещения. Реакция хлорирования является фотохимической. По данным Гриньяра, начало хлорирования должно происходить во всяком случае в парообразной фазе, поэтому сосуд, где производится хлорирование, нельзя чересчур заполнять жидкостью — надо оставлять большее пространство для паров.

Прибавлять при хлорировании метилхлорформиата какие-либо катализаторы — $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ — нельзя. Они, как известно, способствуют распаду продуктов хлорирования, хотя процесс поглощения хлора, особенно в начале реакции, при их прибавлении и ускоряется.

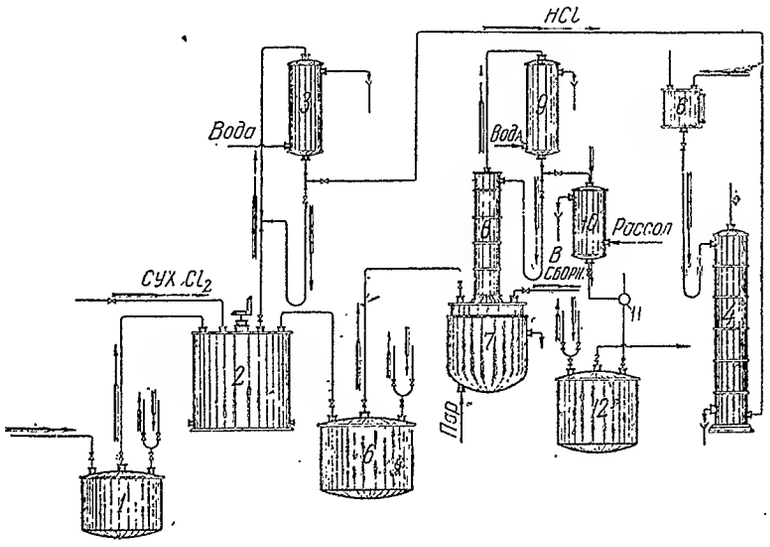
Хлорирование метилхлорформиата производится в железном, освинцованном и выложенном внутри керамиковыми плитками реакторе *2* (см. фиг. 21).

Реактор снабжается мешалкой, свинцовым змеевиком для обогрева паром и обратным холодильником *3*. На крышке внутри аппарата монтируется 8 электроламп, по 4000 свечей каждая.

Загружается реактор метилхлорформиатом из сборника *1*. Подняв температуру реакционной массы до 30—40°, начинают впуск сухого газообразного хлора. Хлор не должен содержать примеси кислорода, отрицательно влияющего на хлорирование. Хлор подается в реактор через трубку, доходящую почти до дна. Количество хлора, проходя-

[1] П. Паскаль, Взрывчатые вещества, пороха, боевые газы, Госхимтехиздат, 1932.

щее в единицу времени, замеряется ротаметром. Хлорирование длится несколько суток, в течение которых температура постепенно доводится до 100—110°. Выделяющийся при реакции хлористый водород отводится из реактора через обратный холодильник и газоотделитель в керамиковую поглотительную колонну *4* с коксовой насадкой, орошаемую водой. Конденсирующийся в обратном холодильнике, увлекаемый хлористоводородным газом метилхлорформиат из газоотделителя обратно стекает в реактор.



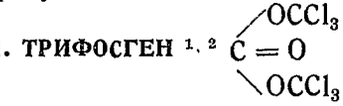
Фиг. 21. Схема хлорирования метилхлорформиата.

1—сборник для метилхлорформиата, *2*—реактор для хлорирования, *3*—обратный холодильник, *4*—поглотительная колонна, *5*—напорный бак для воды, *6*—сборник для готового продукта, *7*—перегонный куб, *8*—ректификационная колонна, *9*—дефлегматор, *10*—холодильник-конденсатор, *11* — смотровой фонарь, *12*—сборник для низкокипящего продукта.

По окончании хлорирования реакционная масса передавливается в сборник для сырого продукта *6*. Разгонку сырого продукта, содержащего помимо дифосгена недохлорированный метилхлорформиат и некоторое количество хлорированного диметилкарбоната, производят в перегонном кубе *7* с ректификационной колонной *8*. Перегонный куб представляет собой железный, покрытый эмалью сосуд, снабженный паровой рубашкой. Ректификационная колонна заполнена кольцами Рашига и имеет дефлегматор *9*, газоотделитель и холодильник *10*.

Разгонка производится следующим образом. Сухой продукт из сборника передается в перегонный куб, в рубашку которого пускается греющий пар. Пары кипящей жидкости, пройдя ректификационную колонну, попадают в дефлегматор, где вышекипящая фракция, содержащая главным образом дифосген, конденсируется и, пройдя газоотделитель, обратно возвращается в верхнюю часть колонны. Более низкокипящие фракции, содержащие продукты неполного хлорирования, при этом направляются из газоотделителя в холодильник, сгущаются и через смотровой фонарь *11* поступают в специальный сборник *12*, откуда могут подаваться на дохлорирование. По окончании перегонки дифосген, находящийся в виде остатка в кубе, поступает в сборник готового продукта.

11. ТРИФОСГЕН [1, 2]



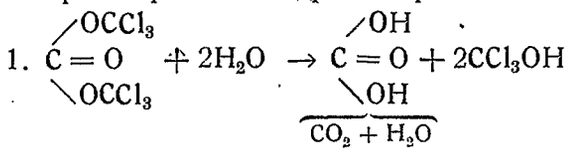
Гексахлордиметилкарбонат, или трифосген, представляет собой твердое кристаллическое вещество с $t°$ плавления 78—79° и $t°$ кипения 205—206° при атмосферном давлении (с небольшим разложением).

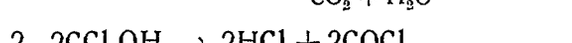
Удельный вес трифосгена около 2.

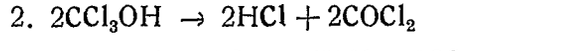
Он нерастворим в воде, растворяется хорошо в спирте и эфире.

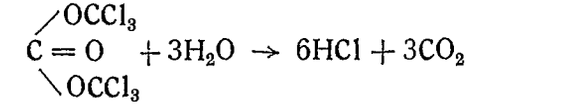
По своему запаху трифосген напоминает фосген и дифосген.

Химические свойства. Водой на холоду трифосген гидролизуется очень медленно. При нагревании гидролиз протекает быстрее:



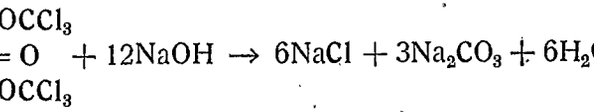




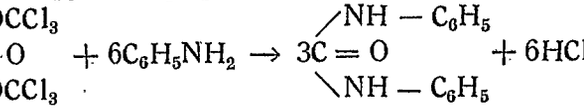


Таким образом при гидролизе трифосгена образуются углекислый газ и соляная кислота.

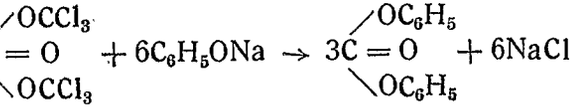
Водные растворы щелочей разлагают трифосген с образованием солей угольной и соляной кислот:



Анилин реагирует с трифосгеном, образуя дифенилмочевину:



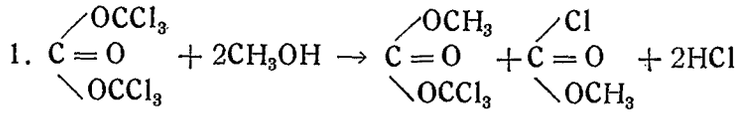
Фенолят натрия образует при реакции с трифосгеном дифенилкарбонат:



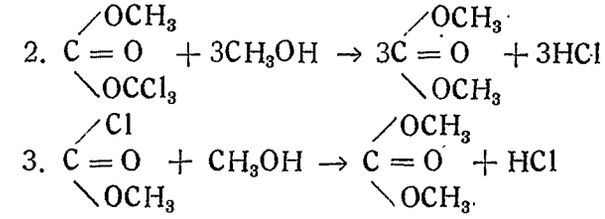
[1] Councler, B., *13*, 1697 (1880).

[2] Kling, Florentin, Jacob, C. R., *170*, 111, 234 (1920).

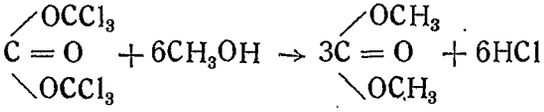
Трифосген реагирует со спиртами. Реакция протекает по уравнению:



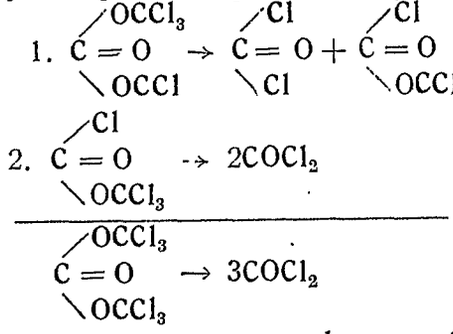
Образующиеся трихлорметилкарбонат и метилхлорформиат в свою очередь могут дальше реагировать с избытком метилового спирта и давать диметилкарбонат:



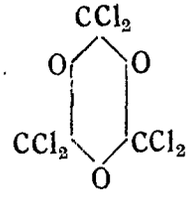
Таким образом трифосген реагирует с избытком спирта по суммарному уравнению:



Трифосген является веществом недостаточно стойким и при нагревании до температуры, равной 300—360°, разлагается на фосген и дифосген. При этой температуре дифосген, как известно, сам в свою очередь распадается на две молекулы фосгена; таким образом конечным продуктом распада трифосгена будет фосген:

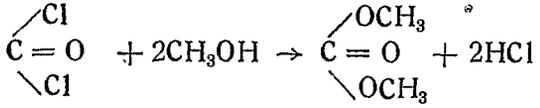


Некоторые авторы придают трифосгену, благодаря тому, что он легко разлагается с выделением фосгена, циклическую формулу гексахлорпараформа [1]:

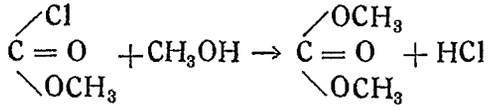


[1] Marotta, Gazz. chim. Ital., *59*, 955 (1929).

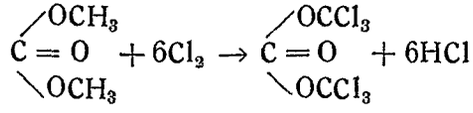
Получается трифосген следующим образом. Сначала из метилового спирта и фосгена получают диметилкарбонат:



Можно также получить диметилкарбонат обработкой метилхлорформиата метиловым спиртом:

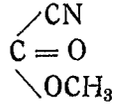


Затем полученный тем или иным путем диметилкарбонат исчерпывающе хлорируют при нагревании и сильном освещении:



Хлорирование ведут до определенного привеса; по окончании хлорирования реакционная масса охлаждается и застывает в белую кристаллическую массу.

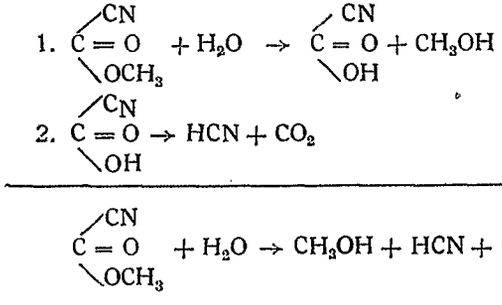
12. МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ЦИАНУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ



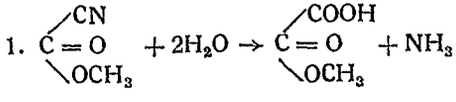
Метиловый эфир цианугольной кислоты представляет собой бесцветную, со слабым эфирным запахом жидкость.

Температура его кипения при нормальном давлении равна 100°; удельный вес 1,08; растворяется в органических растворителях, спирте, эфире.

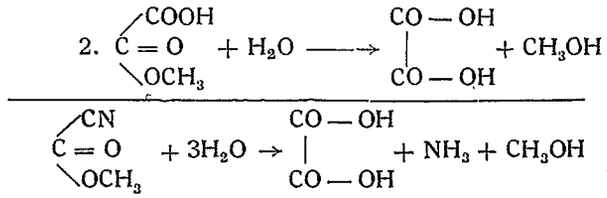
Метиловый эфир цианугольной кислоты разлагается водой и водными растворами щелочей с выделением синильной кислоты по уравнению [1]:



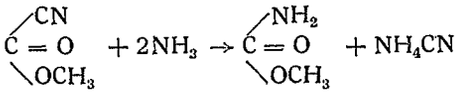
Крепкая соляная кислота превращает метиловый эфир цианугольной кислоты в щавелевую кислоту по уравнению:



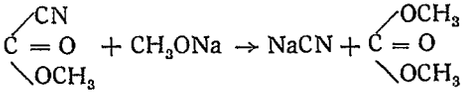
[1] Weddig, Journ. pr. Chem. (2), *10*, 197 (1874).



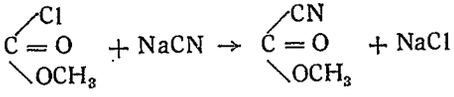
Если обработать метиловый эфир цианугольной кислоты спиртовым раствором аммиака, то образуется метиловый эфир карбаминовой кислоты:



Метиловый эфир цианугольной кислоты реагирует с алкоголятами, давая карбонаты:



Метиловый эфир цианугольной кислоты получается путем нагревания метилового эфира хлоругольной кислоты с цианистым натрием или калием в среде метилового спирта:



13. КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСГЕНА И ДИФОСГЕНА

Качественное определение фосгена в воздухе производится следующим образом:

1. Воздух просасывают со скоростью 150—300 *см³/мин* через 3%-ный раствор анилина в воде. В присутствии фосгена выпадает белый осадок дифенилмочевины.

2. Можно воспользоваться реактивными бумажками. Если фильтровальную бумажку пропитать раствором 1 *г* *п*-диметиламинобензальдегида и 1 *г* дифениламина в 20 *см³* этилового спирта, то такая бумажка в присутствии фосгена желтеет. Эта реактивная бумажка, однако, недостаточно специфична и в присутствии галоидоводородных кислот и хлорангидридов некоторых кислот точно так же желтеет.

Несколько лучшие результаты дает бумажка, пропитанная раствором 0,3 *г* 1-3-6-нитрозодиэтиламинофенола и 0,25 *г* *п*-диметиламинофенола в 100 *см³* бензола. В присутствии фосгена желто-бурый цвет бумажки превращается в зеленый. Эти же методы применимы и для количественного определения паров дифосгена.

Количественное определение фосгена. 1. Приблизительно 0,2—0,3 *г* фосгена засасывается в специальную ампулу, которая после этого запаивается. Ампулу с фосгеном помещают в цилиндр с притертой пробкой емкостью в 150—200 *см³* с 25 *см³* 1 *N* раствора едкого натра. Затем цилиндр сильно встряхивают, так чтобы ампула с фосгеном оказалась разбитой. Раствор оставляют стоять около 2—3 часов, после чего его переливают в мерную колбу емкостью в 100 *см³*.

Фосген определяется титрованием образующейся при гидролизе углекислой щелочи. Титрование углекислой и едкой щелочи при совместном их присутствии производится по Варадеру. Для этого к 25 *см³* раствора прибавляют несколько капель фенолфталеина и титрованием соляной кислотой определяют содержание всей едкой щелочи и половины углекислой; затем к этому же раствору добавляют метилоранж и оттитровывают вторую половину углекислой соли. Для получения более точных результатов титруют в струе свободного от углекислоты воздуха. Процентное содержание фосгена вычисляют тогда по формуле:

$$\%\ COCl_2 = \frac{98{,}92 \times 2a \times V_1 \cdot 100}{10 \cdot 1000 \cdot 2 \cdot b \cdot V_2},$$

где 98,92 — молекулярный вес фосгена;
a — число *см³* строго децинормального раствора HCl, ушедшего на титрование второй половины углекислой соли;
b — навеска фосгена, взятая для анализа;
V_1 — объем мерной колбы;
V_2 — объем пипетки.

2. Более просто количественное определение фосгена производится по методу Клинга и Шмютца. По этому методу ампулу с навеской фосгена приблизительно в 0,2—0,3 *г* помещают в цилиндр с притертой пробкой, в который предварительно наливают 75—100 *см³* 3%-ного раствора анилина в воде. После сильного встряхивания, во время которого ампулу с фосгеном разбивают, цилиндр с осадком оставляют стоять в течение 1—2 часов. Затем осадок дифенилмочевины отсасывают через предварительно взвешенный тигель Гуча, промывают водой, сушат до постоянного веса при температуре 80—90° и взвешивают.

Процентное содержание фосгена вычисляют по формуле:

$$\%\ COCl_2 = \frac{98{,}92 \cdot a \cdot 100}{212{,}11 \cdot b},$$

где 98,92 — молекулярный вес фосгена;
a — вес полученной дифенилмочевины;
212,11 — молекулярный вес дифенилмочевины;
b — навеска фосгена.

Для получения более точных результатов при количественном определении фосгена по методу Клинга и Шмютца в применяемый для анализа водный раствор анилина предварительно пропускают фосген до появления едва заметной опалесценции, а кроме того, осадок дифенилмочевины промывают насыщенным водным раствором дифенилмочевины. Это делают для того, чтобы избежать потерь, связанных с некоторой растворимостью дифенилмочевины в воде.

3. Применяют также иодометрический метод. Ампулу с навеской в 0,2—0,3 *г* фосгена помещают в цилиндр с 50 *см³* раствора иодистого натрия в химически чистом и совершенно сухом ацетоне. При встряхивании цилиндра разбивают ампулу.

Фосген реагирует с иодистым натрием по уравнению:

$$COCl_2 + 2NaJ \rightarrow 2NaCl + CO + J_2$$

Выделившийся при этом иод тотчас же титруют 0,1 N раствором гипосульфита. Этот метод непригоден в том случае, если в фосгене имеется свободный хлор.

Для испытания качества фосгена, кроме количественного анализа его, определяют еще содержание в нем свободного хлористого водорода и хлора, а также удельный вес, пределы температуры кипения и вес нелетучего остатка.

Анализ фосгена на содержание свободной соляной кислоты обычно производится параллельно с количественным определением самого фосгена, как это описано в п. 1. Для этого 20 *см*³ того же раствора подкисляют 10 *см*³ 2 N HNO_3 и титруют хлор-ион по Фольгарду или по Мору.

Свободный хлористый водород вычисляют по разности между общим количеством его, найденным путем титрования по Фольгарду или Мору, и количеством хлористого водорода, соответствующим найденному процентному содержанию фосгена.

Для определения свободного хлора ампулу с навеской фосгена помещают в цилиндр с притертой пробкой емкостью в 500 *см*³, в который наливают 200 *см*³ раствора иодистого калия (1 : 1000). Встряхиванием цилиндра разбивают ампулу и выделившийся иод титруют 0,01 N раствором гипосульфита в присутствии крахмала.

Удельный вес жидкого фосгена определяют обычным путем, посредством ареометра, причем цилиндр, в который наливается фосген, должен быть погружен в снег или лед.

Количество нелетучего остатка в фосгене определяется следующим образом.

В предварительно взвешенную и охлажденную до 0° колбу Вюрца емкостью в 150 *см*³ наливают около 50 *см*³ жидкого фосгена. Колбу с фосгеном взвешивают, вставляют термометр и постепенно погружают в нагретую до 40° водяную баню. После отгонки фосгена колбу вторично взвешивают и по разности определяют нелетучий остаток.

Для количественного анализа дифосгена ампулу с навеской в 0,3—0,4 *г* вещества помещают в цилиндр с притертой пробкой, в который предварительно наливают 25 *см*³ 1 N раствора NaOH. Встряхиванием цилиндра разбивают ампулу и оставляют раствор стоять в течение 2—3 часов. Затем раствор переливают в мерную колбу, доливают до черты и определяют содержание CO_2 титрованием углекислой соли в присутствии едкой щелочи по Варадеру сначала с фенолфталеином, а потом — с метилоранжем.

Количество CO_2 вычисляют по формуле:

$$\% \; CO_2 = \frac{44 \cdot 2a \cdot 100 \cdot V_1}{10 \cdot 1000 \cdot 2 \cdot b \cdot V_2},$$

где 44 — молекулярный вес;
a — количество *см*³ 0,1 N HCl, ушедшей на титрование второй половины углекислой соли;

b — навеска дифосгена;
V_1 — объем колбы;
V_2 — объем пипетки.

Получающийся при гидролизе дифосгена хлористый водород определяется титрованием раствора по Фольгарду в кислой среде или по Мору в нейтральной среде.

При анализе технического дифосгена, помимо количественного определения содержания CO_2 и HCl в продуктах гидролиза дифосгена, необходимо еще определить количества содержащихся в нем моно- и дихлорметиловых эфиров хлоругольной кислоты.

Количество монохлорметилового эфира хлоругольной кислоты определяется по содержанию образовавшегося при его гидролизе формальдегида.

Для этого к 25 *см*³ щелочного раствора, полученного описанным выше путем, прибавляют по каплям при помешивании 20 *см*³ 0,1 N раствора иода. После двадцатиминутного стояния раствор подкисляют разбавленной соляной кислотой и титруют избыток иода 0,1 N раствором гипосульфита в присутствии крахмала.

Процент монохлорметилового эфира хлоругольной кислоты вычисляют по формуле:

$$\% \; \begin{matrix} \diagup Cl \\ C=O \\ \diagdown OCH_2Cl \end{matrix} = \frac{128{,}94 \cdot 100 \cdot a \cdot V_1}{10 \cdot 1000 \cdot 2b \cdot V_2},$$

где 128,94 — молекулярный вес монохлорметилового эфира хлоругольной кислоты;
a — количество *см*³ гипосульфита;
b — навеска дифосгена;
V_1 — объем мерной колбы;
V_2 — объем пипетки.

Дихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты определяется по количеству выделяющейся при его гидролизе окиси углерода. Для этого 0,3—0,5 *г* дифосгена вносят в ртутный эвдиометр и сверху вводят 10 *см*³ 4 N раствора едкого натра или кали. По окончании реакции измеряют объем выделившейся окиси углерода и вычисляют по нему процентное содержание эфира.

Количество свободного хлора в дифосгене определяется точно таким же путем, как и в фосгене.

Кроме того, при анализе дифосгена его подвергают фракционированной перегонке и определяют его удельный вес.

Глава 4

СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА И ГАЛОИДЦИАНЫ

1. СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА

Характеристика как БХВ. Синильная кислота принадлежит к числу наиболее сильных и опасных ядов. Она обладает общеядовитым действием и в известных концентрациях вызывает быструю смерть

при явлениях паралича центральной нервной системы. Сущность отравления синильной кислотой заключается в парализующем действии ее на дыхательные функции клеток. Отравляющее действие проявляется как при попадании в желудочно-кишечный канал или при введении в кровь, так и при вдыхании воздуха, содержащего пары HCN.

Смертельная доза HCN для человека . . . . 70 *мг* (при приеме внутрь)
» » HCN » » . . . . 30 » (внутривенно)
» » KCN » » . . . . 250 »

Своеобразной особенностью отравляющего действия синильной кислоты является то, что небольшие концентрации этого вещества легко переносятся организмом без заметных нарушений его функций, в то время как при некоторых более высоких концентрациях действие HCN проявляется весьма быстро и может сопровождаться моментальной смертью.

Интересно отметить, что Шееле, впервые (в 1782 г.) получивший синильную кислоту (правда, в водном растворе), совершенно не подозревал ее опасных свойств. В своем описании этот автор указывает: «Это вещество имеет странный, не неприятный вкус, граничащий со сладостью и несколько жгучий...» [1].

Указанная особенность находит себе объяснение в том, что небольшие количества синильной кислоты способны «обезвреживаться» организмом за счет реакции HCN с содержащимися в организме сернистыми соединениями, с образованием маловредных роданидов, выделяемых организмом. На этом объяснении основано также применение в качестве противоядия при отравлениях синильной кислотой элементарной серы и других сернистых препаратов (коллоидальной серы, тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, тетратионата натрия $Na_2S_4O_6$ и др.) [2]. Исход отравления зависит, следовательно, от отношения между количеством HCN, проникающим в организм в единицу времени, и тем количеством, которое может быть «обезврежено» организмом за это же время.

Действие синильной кислоты на человека при различных концентрациях может быть охарактеризовано следующими данными [3]:

Концентрации 10 *мг* на 1 *м*³ — легко переносятся в течение продолжительного времени без сколько-нибудь серьезных последствий.
» 40—50 » » 1 » — еще переносятся организмом, но наблюдаются уже нарушения функций, выражающиеся в головной боли, тошноте, сердцебиении и т. п.
» 60—70 » » 1 » — уже опасны для жизни.
» 100 » и выше — смертельны.
» 1000 » » » — способны привести к моментальной смерти.

[1] Scheele, Phys. chem. Werke, Berlin, 1793; цитировано по G. Peters, Blausäure zur Schädlingsbekämpfung, Stuttgart, 1933.

[2] A. W. Forst, Arch. experim. Pathologie u. Pharmakologie, *128*, 1—66 (1928).

[3] Указанные цифры нельзя считать абсолютно верными, так как в обширной литературе по токсикологии HCN приводится ряд данных, колеблющихся в довольно широких пределах.

Следует обратить внимание, что при очень высоких концентрациях возможны отравления синильной кислотой через кожные покровы вследствие проникновения HCN в организм за счет газового обмена через кожу [1]. С подобного рода возможностями необходимо считаться при работах по окуриванию синильной кислотой в закрытых помещениях.

По данным Флюри[2], кошка, туловище которой находилось в атмосфере, содержавшей 18 *г* HCN в 1 *м*³, погибала через 20 минут, хотя дыхательные органы ее были при этом защищены от доступа синильной кислоты. Влажной кожей HCN поглощается быстрее; особенно опасна в этом отношении поврежденная кожа.

Высокая токсичность и быстрое действие синильной кислоты давно привлекали к ней внимание военных химиков.

В июле 1916 г. Францией была сделана попытка практического использования синильной кислоты в качестве БХВ в артиллерийских химических снарядах на германском фронте в виде смеси, известной под названием «венсенит», состоявшей из 50% HCN, 30% $AsCl_3$, 15% $SnCl_4$ и 5% $CHCl_3$ [3]. Попытка эта не привела, однако, к положительным результатам. По данным санитарной службы германской армии смертельных случаев отравления синильной кислотой во время ее применения не зарегистрировано. Многие авторы причину этой неудачи связывают с быстрым рассеиванием газового облака, содержащего HCN, вследствие большей легкости паров HCN в сравнении с воздухом (относительная плотность паров HCN по воздуху равна 0,94).

Пары HCN плохо адсорбируются активированным углем. Поэтому противогаз должен быть снабжен химическим поглотителем, задерживающим HCN. По германским данным, защита от HCN обеспечивается введением в состав химического поглотителя окислов или солей некоторых металлов [4], связывающих HCN в виде комплексных соединений (например, AgO).

Военно-химические лаборатории капиталистических стран непрерывно работают над проблемами боевого применения синильной кислоты как таковой, а также в различных смесях или в виде нестойких ее соединений, легко отдающих HCN. Поэтому встреча с синильной кислотой в том или ином виде на театрах будущей войны не только не исключена, но представляется весьма вероятной.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Безводная синильная кислота в обычных условиях представляет собой бесцветную, весьма подвижную жидкость с характерным запахом, напоминающим запах горького миндаля.

[1] G. Peters, loc. cit.; ср. Пособие по санитарно-химической защите, Биомедгиз, стр. 141, 1936 г.

[2] Verh. d. Dtsch. Ges. f. angew. Entomologie, 1918 г., стр. 68 (Berlin, 1919).

[3] Состав этой сложной рецептуры трудно обосновать. Возможно, что расчет строился на «утяжеление» этим путем паров HCN (адсорбция HCN на поверхности аэрозольных частиц, образующихся при распылении $AsCl_3$ и $SnCl_4$). Расчеты эти не оправдались.

[4] См. Ульрих Мюллер, Chem. Krieg.

Температура кипения синильной кислоты лежит в пределах 25—26°; при низких температурах она замерзает в бесцветную кристаллическую массу, плавящуюся затем при минус 13,5—14,5°, удельный вес безводной кислоты $d_4^{10} = 0{,}7017$; $d_4^{20} = 0{,}6884$ [1].

Для удельных весов безводной HCN при различных температурах в литературе приводятся многочисленные данные, несколько различающиеся друг от друга. Это объясняется, повидимому, трудностью получения абсолютно безводной синильной кислоты.

Тромп [2] приводит следующую интерполяционную формулу для удельных весов синильной кислоты в интервале температур от 0 до 15°:

$$d_t = 0{,}7205 - 0{,}00145\ t.$$

По данным Фреденгагена[3] коэфициент термического расширения в пределах температур от минус 13 до 0° = 0,00185, а в пределах от 0 до 20° — 0,00193.

Для температур плавления безводной синильной кислоты также приводится множество данных, несколько различающихся друг от друга. Наиболее точной величиной можно считать $t°$ плавления = —14,86°, приведенную в работе Перри и Портера [4]. По данным различных авторов, температура плавления колеблется в пределах от —13,4 до —14,86°.

Упругость пара для твердой и жидкой безводной синильной кислоты при различных температурах приводится в табл. 41 (данные Перри и Портера) [4].

Таблица 41

Температура в °С	Давление в *мм* Hg: наблюденное	Давление в *мм* Hg: вычисленное	Температура в °С	Давление в *мм* Hg: наблюденное	Давление в *мм* Hg: вычисленное
Твердая HCN			Жидкая HCN (продолжение)		
— 29,40	50,24	48,66	6,83	359,11	357,84
— 19,70	95,49	95,49	12,20	448,93	448,20
— 15,15	128,78	128,75	16,67	538,35	537,14
			21,43	647,87	647,17
Жидкая HCN			24,57	729,04	729,65
			25,57	757,27	757,78
— 8,02	183,08	183,26	25,65	—	760,00
0,00	264,39	265,42			
3,01	303,71	303,42			

Для вычисления упругости пара синильной кислоты Перри и Портер приводят следующие логарифмические формулы:

для твердой HCN $$\lg p = 9{,}33902 - \frac{1864{,}8}{T_{абс}};$$

для жидкой HCN $$\lg p = 7{,}744603 - \frac{1453{,}063}{T_{абс}}.$$

[1] Fredenhagen, Dahmlos, Ztschr. anorg. allgem. Chem., *179*, 81 (1929).
[2] Tromp, Rec. Trav. chim. Pay-Bas, *41*, 278.
[3] Fredenhagen, loc. cit.
[4] Perry, Porter, Am. Soc., *48*, 299 (1926).

Согласно этой формуле температура кипения безводной синильной кислоты ($p = 760$ *мм*) отвечает + 25,65°.

Подробные измерения упругости пара безводной синильной кислоты при различных температурах произведены также японскими химиками Синосаки и Хара[1]. Данные этих авторов несколько расходятся с приведенными выше данными Перри и Портера.

Синосаки и Хара приводят следующую логарифмическую формулу для вычисления упругости пара HCN в интервале температур от —86,01° до + 46,29° С:

$$\lg p = 7{,}7526 - \left(\frac{0{,}05223 \cdot 27875}{T_{абс}}\right).$$

По этим данным температура кипения HCN ($p = 760$ *мм*) отвечает + 26,75°.

Давление паров HCN при различных температурах (выше $t°$ кипения) приводится в табл. 42 [2].

Таблица 42

$t°$ в °С	25,65	30	40	50	60	70	80	90	100	183,5 [3]
p в *ат*	1,00	1,14	1,67	2,31	3,15	4,20	5,52	7,16	9,16	50,0 [3]

На основании данных по определению упругости пара указанные авторы приводят некоторые вычисленные ими термохимические константы для HCN.

Таблица 43

Константа	Данные Перри и Портера	Данные Синосаки и Хара
Скрытая теплота плавления	69,29 *кал/г*	71,9 *кал/г*
Скрытая теплота сублимации (при $t°$ плавления)	316,13 »	324,7 »
Скрытая теплота испарения (при $t°$ кипения)	246,84 »	298,8 »
Константа Троутона $\frac{M\lambda}{T_{кип.\ абс.}}$ . . .	—	21,8 »

Тепло горения газообразной HCN при постоянном давлении равно 158,62 *ккал* на *г/моль* (Томсен) [4]. Теплота образования HCN из эле-

[1] См. таблицы Справочника Технической энциклопедии, V, 369.
[2] Bredig, Teichmann, Ztschr. Elektrochem. angew. phys. Chem., *31*, 449 (1925). Ср. таблицы Справ. Технич. энцикл., V, 388.
[3] Критические величины температуры и давления.
[4] Thomsen, Termochem. Untersuchungen.

ментов отрицательная, т. е. синильная кислота является соединением эндотермическим.

Теплота образования HCN из элементов[1]

HCN газ.	минус 30,10 *ккал*
HCN жидк.	минус 23,67 »
HCN крист. при —15°	минус 21,88 »
HCN водн. раств.	минус 23,89 »

Жидкая синильная кислота смешивается во всех отношениях с водой, спиртом и глицерином. Безводная кислота растворяется также во всех отношениях в большинстве обычных органических растворителей: в бензоле, толуоле, эфире, хлороформе, дихлорэтане и др. Углеводороды жирного ряда и алициклические плохо растворяются в синильной кислоте; такие вещества, как камеди, воска, каучук, желатина, почти вовсе не растворяются в HCN. Большинство минеральных веществ (соли и др.) также почти нерастворимы. Углекислота и сероводород мало растворимы в HCN; жидкая сернистая кислота и HCN взаимно хорошо растворяются [2]. В легком нефтяном масле HCN практически нерастворима, поэтому такое масло может быть использовано в качестве манометрической жидкости при работах с синильной кислотой [3].

На практике (при фумигации и т. п.) приходится иметь дело не с чистой безводной синильной кислотой, а с техническим продуктом, содержащим некоторое количество воды. Поэтому мы приводим некоторые данные, характеризующие водные растворы синильной кислоты.

Удельный вес. Для удельных весов водных растворов синильной кислоты при 18° Ширадо[4] приводит следующие данные (см. табл. 44).

Таблица 44

Удельные веса водных растворов HCN

Весовые % HCN	Удельные веса при 18°	Весовые % HCN	Удельные веса при 18°	Весовые % HCN	Удельные веса при 18°
2,00	0,9982	26,90	0,9376	69,50	0,7953
5,50	0,9927	33,01	0,9117	70,93	0,7925
9,77	0,9841	39,26	0,8987	74,54	0,7798
10,04	0,9838	46,01	0,8757	80,18	0,7582
14,58	0,9732	52,00	0,8518	88,55	0,7289
19,70	0,9593	60,23	0,8290	89,64	0,7265
20,29	0,9578	66,75	0,8270	100,00	0,6919

Уокером и Марвином составлена большая таблица для удельных весов концентрированной (от 80 до 100% HCN) водной синильной

[1] Справ. Технич. энцикл., VII, 384.
[2] Buchanan, Chemie Industrie, 1024 (1932).
[3] Cupples, Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit., *5*, № 1, 50 (1933).
[4] Schirado, Bull. Chem. Soc. Japan, *2*, 122 (1927).

кислоты при различных температурах[1] в интервале 0÷25°. Указанные авторы рекомендуют пользоваться этой таблицей для определения процентного содержания HCN по удельному весу. Следует отметить, что при работе с технической синильной кислотой этим путем можно пользоваться лишь для грубого (приблизительного) определения содержания HCN, так как в технических образцах могут содержаться некоторые другие примеси, что сказывается на изменении удельных весов. Приводим некоторые данные из таблицы Уокера и Марвина.

Таблица 45

Удельные веса водной HCN

0° C		5° C		10° C		15° C	
% HCN	уд. вес	% HCN	уд. вес	% HCN	уд. вес	% HCN	уд. вес
100,0	0,718	100,0	0,711	99,9	0,704	99,9	0,697
99,6	0,719	99,4	0,713	99,3	0,706	99,3	0,699
99,0	0,721	98,8	0,715	98,7	0,708	98,7	0,701
98,4	0,723	98,1	0,717	98,4	0,709	98,4	0,702
97,8	0,725	97,8	0,718	97,8	0,711	97,8	0,704
97,4	0,726	97,2	0,720	97,2	0,713	97,2	0,706
97,1	0,727	96,6	0,722	96,9	0,714	96,9	0,707
96,5	0,729	96,3	0,723	96,3	0,716	96,3	0,709
95,9	0,731	96,0	0,724	96,0	0,717	96,0	0,710
95,3	0,733	95,4	0,726	95,7	0,718	95,7	0,711
95,0	0,734	95,1	0,727	95,1	0,720	95,1	0,713

Для упругости паров водной синильной кислоты при 18° Бреднгом и Ширадо [2] приводятся следующие данные:

Таблица 46

Содержание HCN в жидкости в долях моля	Общая упругость паров $P = p_{HCN} + p_{H_2O}$ в *мм* Hg (наблюд.)	Парциальная упругость пара HCN в *мм* Hg		Парциальная упругость пара H_2O в *мм* Hg
		наблюденная	вычисленная	
0,00	—	0,0	0,0	15,5
0,10	298,0	283,4	283,4	14,6
0,20	393,0	381,0	378,9	14,1
0,30	423,0	409,1	409,1	13,9
0,40	435,0	421,3	421,3	13,7
0,50	444,0	430,6	430,7	13,4
0,60	454,0	442,0	441,0	13,0
0,70	470,0	462,0	458,0	12,0
0,80	494,0	488,0	483,8	10,2
0,90	525,0	521,0	513,4	6,6
1,00	566,0	566,2	566,2	0,0

[1] Walker, Marvin, Ind. Eng. Chem., *18*, 140 (1926); таблица приведена полностью.
[2] Bredig, Schirado, Ztschr. f. Elektrochem., *33*, 209 (1927).

Для температуры замерзания водных растворов синильной кислоты английскими авторами [1] приводятся следующие данные:

Таблица 47

HCN *моль*/%	*t*° замерзания в °С	HCN *моль*/%	*t*° замерзания в °С	HCN *моль*/%	*t*° замерзания в °С
0,81	— 0,90	26,29	— 15,5	73,0	— 22,6
3,09	— 3,50	31,75	— 15,9	73,7	— 22,9
7,76	— 7,70	36,82	— 16,0	79,7	— 22,5
9,89	— 9,90	50,06	— 16,4	88,9	— 19,4
13,87	— 12,40	59,24	— 17,3	95,9	— 15,8
19,36	— 14,45	66,96	— 19,3	98,5	— 14,4
24,11	— 15,30	70,40	—21,1	100,0	— 13,3

Эвтектическая остановка (среднее значение) отвечает температуре минус 23,4°.

В практике фумигационных работ приходится иметь дело также с растворами хлорциана в синильной кислоте, поэтому приводим также данные о температурах замерзания таких растворов (по данным американских авторов).

Таблица 48

Состав смеси		*t*° замерзания смеси в °С	Состав смеси		*t*° замерзания смеси в °С
% HCN	% ClCN		% HCN	% ClCN	
2	98	— 7,1	30	70	— 35
4	96	— 11,3	40	60	— 43
6	94	— 16,2	50	50	— 40
9	91	— 17,0	60	40	— 35
12	88	— 19,0	70	30	— 28
20	80	— 25,0	90	10	— 17

3. СТРОЕНИЕ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Строение HCN. Согласно структурной теории цианистому водороду (синильной кислоте) могут отвечать следующие две формулы:

$$\underset{\text{нитрильная форма}}{H-C\equiv N} \qquad \underset{\text{изонитрильная форма}}{H-N=C}$$

Строение синильной кислоты является одной из интересней- х проблем, привлекавшей к себе внимание многих выдающихся ис- не

[1] Coates, Hartshorno, Soc., 657 (1931); таблица цитирована ностью.

дователей. Однако этот вопрос нельзя еще считать окончательно разрешенным и по сей день.

В настоящее время почти общепринятым является мнение, что в этом случае мы имеем дело с явлением таутомерии и что синильная кислота представляет собой смесь двух этих форм, существующих в динамическом равновесии:

$$H-C\equiv N \rightleftarrows H-N=C$$

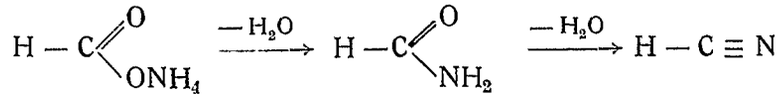
При этом считают, что в обычных условиях в этой равновесной системе преобладает нитрильная форма (изонитрильной формы всего около 0,5%).

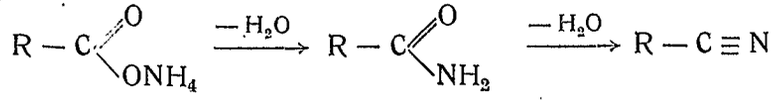
В гомологическом ряду синильной кислоты мы встречаемся уже с двумя различными изомерными классами соединений: нитрилов $R-C\equiv N$ и изонитрилов (или карбиламинов) $R-N=C$.

На основании химических свойств синильной кислоты многие авторы приписывали этому соединению или только нитрильную, или изонитрильную структуру.

В пользу нитрильной структуры выдвигались следующие соображения:

а) Синильная кислота может быть получена отнятием воды от формамида аналогично общей реакции образования нитрилов отнятием воды от амидов кислот:





б) Способность водорода синильной кислоты замещаться металлами характерна для водорода, находящегося при углероде с тройной связью, как, например, в ацетилене.

в) Характерный запах синильной кислоты сильно напоминает запах нитрилов и не имеет ничего общего с типичным запахом изонитрилов.

В пользу же изонитрильной структуры выдвигались следующие соображения:

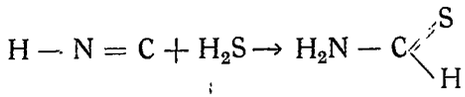
а) Синильная кислота образуется при нагревании хлороформа и аммиака в присутствии едкого кали, аналогично тому, как при взаимодействии аминов с хлороформом в присутствии KOH образуются изонитрилы:

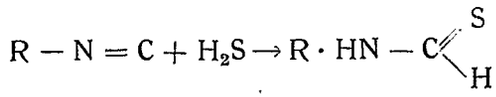
$$H-NH_2 + CHCl_3 \xrightarrow{-3HCl} H-N=C$$

$$R-NH_2 + CHCl_3 \xrightarrow{-3HCl} R-N=C$$

б) Высокая токсичность синильной кислоты ближе напоминает изонитрилы, являющиеся, как известно, сильно ядовитыми веществами.

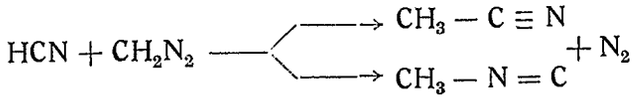
в) Присоединение сероводорода к синильной кислоте с образованием тиоформамида аналогично реакции присоединения сероводорода к изонитрилам:





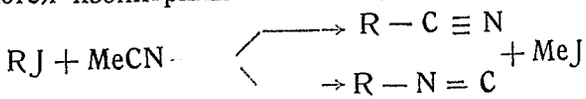
Вместе с тем известны такие реакции синильной кислоты, в которых проявляются как бы и нитрильная и изонитрильная формы HCN, например:

а) При взаимодействии HCN с диазометаном образуется смесь изомеров (ацетонитрил и метилкарбиламин):



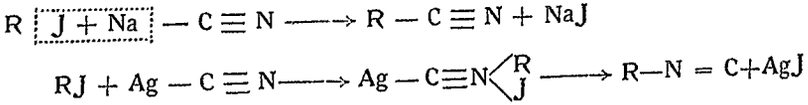
б) К непредельным углеводородам под влиянием тихого электрического разряда HCN присоединяется по месту кратных связей с образованием смеси нитрилов и изонитрилов [1].

в) Равным образом обменная реакция иодистых алкилов с солями синильной кислоты приводит к смеси нитрилов и изонитрилов. При этом с цианистым калием и натрием образуются, главным образом, нитрилы, в то время как с цианистым серебром главным продуктом реакции являются изонитрилы:



Различие в течении этих реакций пытались объяснить различием структур металлических цианидов, а именно: Na — C≡N и Ag — N = C. Такое объяснение представляется маловероятным, тем более, что и в том и в другом случае образуются переменные количества нитрилов и изонитрилов.

Возможно, что различие в этих реакциях заключается в том, что более растворимые щелочные цианиды вступают непосредственно в реакцию обмена, в то время как плохо растворимое цианистое серебро реагирует через промежуточную стадию присоединения:

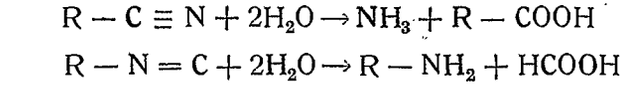


Появление же в реакционной смеси и нитрила и изонитрила может быть объяснено тем, что в растворах соли синильной кислоты могут существовать в обеих таутомерных формах. Следует указать, что о подобной таутомерии может итти речь лишь для растворов этих солей. Твердые соли существуют в одной форме, причем для них принимается нитрильная структура.

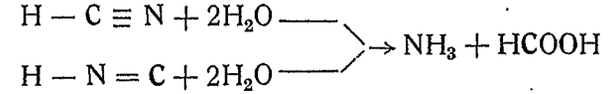
[1] Francesconi, Ciurlo, Gazz. chim. Ital., *53*, 327, 521 (1923).

Решение вопроса о структуре синильной кислоты на основании лишь ее химических свойств является весьма затруднительным, так как в данном случае отсутствуют те характерные особенности, которые в гомологическом ряду синильной кислоты позволяют провести резкую границу между нитрилами и изонитрилами.

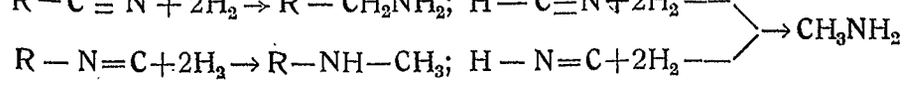
Как известно, различия между нитрилами и изонитрилами резко выявляются в реакциях гидролиза и восстановления этих соединений. Например, нитрилы при омылении образуют аммиак и карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов, в то время как гидролиз изонитрилов приводит к аминам и муравьиной кислоте:



Омыление же синильной кислоты, независимо от приписываемой структуры, может привести и действительно приводит только к муравьиной кислоте и аммиаку:



В равной мере не может дать решения вопроса реакция восстановления. В то время как нитрилы дают при восстановлении первичные амины, а изонитрилы — вторичные амины, при восстановлении синильной кислоты обе формулы строения допускают образование лишь метиламина:



Многие авторы для решения вопроса о строении синильной кислоты привлекали физико-химические методы исследования ее.

К. Мейер и Хопф [1] в результате определений молекулярных рефракций синильной кислоты, нитрилов и изонитрилов пришли к заключению, что синильная кислота состоит в основном из нитрильной формы. К аналогичным выводам пришли английские авторы Лоури и Гендерсон [2], выполнившие многочисленные определения показателей преломления синильной кислоты, нитрилов и изонитрилов для различных длин волн в видимой и ультрафиолетовой части спектра. Эти измерения, по мнению авторов, свидетельствуют о том, что жидкая HCN состоит почти исключительно из нитрильной формы, и если и присутствует изоцианид, то в столь незначительном количестве, что обнаружение его этим методом не представляется возможным.

Данные исследования теплоемкости парообразной HCN [3] подтверждают, что синильная кислота является смесью двух таутомерных

[1] K. Meyer, K. Hopff, B., *54*, 1709 (1921).
[2] Lowry, Henderson, Proc. Royal Soc., Ser. A., *136*, 471—487 (1932).
[3] Usherwood, Soc., *121*, 1604 (1922).

форм, причем незначительное при обычной температуре содержание изоформы возрастает с повышением температуры.

Дадье [1] на основании сопоставления спектров Рамана жидкой синильной кислоты и жидких алкилцианидов и алкилизоцианидов также пришел к заключению, что главную массу синильной кислоты составляет нитрильная форма с содержанием около 0,5% изонитрильной формы.

Все изложенное выше позволяет сделать вывод, что синильная кислота представляет собой равновесную смесь нитрильной и изонитрильной форм с значительным преобладанием первой формы. Химическое поведение синильной кислоты, реагирующей в той и другой форме одновременно, часто с образованием значительных количеств изонитрилов, не находится в противоречии с этим утверждением, поскольку возможно, что в некоторых условиях она реагирует раньше всего в своей изонитрильной форме, по мере убывания количества которой равновесие сдвигается в сторону образования новых количеств этой формы.

Химические свойства HCN. Синильная кислота является чрезвычайно слабой кислотой. Водные растворы ее хотя и окрашивают еще лакмус в красный цвет, но не действуют уже, например, на фенолфталеин. Все другие кислоты, даже наиболее слабые, как, например, угольная кислота и сероводород, вытесняют HCN из ее солей. Имеются указания, что даже борная кислота и фенол способны выделить HCN из цианистого калия или натрия. Для характеристики HCN как весьма слабой кислоты приводим сравнительные данные значений коэфициента гидролитической диссоциации α для следующих соединений:

$H \cdot OH'$ . . . . $\alpha = 0{,}0000001$
$H \cdot CN'$ . . . . $\alpha = 0{,}0001$
$H \cdot SH'$ . . . . $\alpha = 0{,}0007$
$H \cdot HCO_3'$ . . . $\alpha = 0{,}0017$
$H \cdot OCOCH_3'$. . $\alpha = 0{,}0130$
$H \cdot Cl'$ . . . . $\alpha = 0{,}9100$

Постепенное разложение цианидов при хранении их на воздухе и обязано действию содержащейся в воздухе угольной кислоты, под влиянием которой цианиды превращаются в карбонаты:

$$2KCN + H_2O + CO_2 \rightarrow 2HCN + K_2CO_3$$

Кроме перечисленных ранее реакций синильной кислоты (см. «Строение HCN»), приведем еще следующие характеризующие ее реакции:

а) Синильная кислота способна присоединяться к альдегидам и кетонам с образованием оксинитрилов (нитрилов α-оксикислот). Эта реакция, известная под названием цианогидринной реакции, широко применяющаяся в препаративной химии, имеет также и

[1] Dadieu, B., *64*, 358 (1931).

промышленное значение (см. «Применение синильной кислоты и цианидов в химической промышленности», стр. 145):

$$R \cdot C(=O)H + HCN \rightarrow R \cdot CH(OH)CN$$

$$R_2C = O + HCN \rightarrow R_2C(OH)CN$$

Указанные реакции присоединения, полностью распространяющиеся на альдегиды, встречают ограничения в приложении к кетонам. Какие-либо закономерности относительно того, какие именно кетоны способны присоединять HCN, отсутствуют. Однако имеются наблюдения, что кетоны, не образующие продуктов присоединения с бисульфитом натрия, как правило, не соединяются и с синильной кислотой.

Цианогидринная реакция осуществляется следующими тремя способами: 1) путем непосредственного взаимодействия альдегидов или кетонов с синильной кислотой; 2) действием концентрированной соляной кислоты на смесь цианистого калия и соответствующего альдегида или кетона; 3) действием концентрированного водного раствора цианистого калия на бисульфитные соединения альдегида или кетона.

б) Восстановление синильной кислоты приводит к образованию метиламина:

$$HCN + 2H_2 \rightarrow CH_3NH_2$$

Восстановление до метиламина протекает довольно гладко с помощью цинковой пыли и соляной кислоты. Метиламин образуется также при пропускании смеси паров HCN и водорода через платиновую чернь при 110°. При пропускании паров HCN и избытка водорода над никелевым катализатором при 250° образуется сложная смесь, состоящая из аммиака, метиламина, ди- и триметиламинов [1].

в) При нагревании синильной кислоты с серой в щелочной среде или с растворами полисульфидов щелочных металлов образуется соль роданистоводородной кислоты:

$$HCN + KOH + S \rightarrow KSCN + H_2O$$

4. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СТАБИЛИЗАЦИЯ

Химически чистая, безводная синильная кислота в стеклянных сосудах (из нещелочного стекла), повидимому, не претерпевает заметных изменений при хранении в течение продолжительного времени [2]. Однако широко известно, что техническая синильная кислота, особенно при хранении в железной таре, подвергается резким изменениям, приводящим в конечном итоге к превращению жидкой синильной кислоты в темноокрашенную твердую массу. Наряду с этим

[1] Sabatier, Sanderens, C. R., *140*, 488 (1905).

[2] Петерс («Цианистые соединения и их применение в борьбе с вредителями») указывает, что препарат чистой синильной кислоты, хранящийся у него уже свыше 10 лет (с 1923 г.) в сосуде из пенского стекла, остается без каких-либо заметных изменений. Указания о хорошей хранимости чистой HCN в стекле (нещелочном) встречаются у ряда авторов.

имеет место образование газообразных продуктов — аммиака, окиси углерода и др.

Этот процесс разложения известен под названием полимеризации синильной кислоты, поскольку в продуктах распада установлено наличие так называемых полимеров суммарного состава $(HCN)_x$.

Внешняя картина полимеризации представляет собой следующее: бесцветная и прозрачная вначале синильная кислота начинает желтеть, затем жидкость приобретает более глубокую окраску, начинают выделяться частицы хлопьевидного коричневого твердого вещества, и, наконец, вся синильная кислота превращается в темную твердую массу. В зависимости от условий этот процесс протекает по-разному. В некоторых случаях полимеризация протекает весьма быстро, сопровождается значительным выделением тепла и развитием высокого давления, в результате которого часто происходит разрыв оболочки (даже стальных баллонов).

Из числа веществ, способствующих полимеризации, следует раньше всего указать на воду, поскольку последняя всегда присутствует в технической синильной кислоте. Содержание воды не должно превышать 3—4%, в противном случае кислота становится уже более опасной для хранения и транспорта.

Более энергичным реагентом, способствующим полимеризации синильной кислоты, является аммиак, под влиянием которого разложение протекает весьма быстро. Аналогично действует цианистый аммоний. Высказывается предположение, что наличие примеси аммиака и цианистого аммония является основной причиной разложения технической синильной кислоты при ее хранении. Указанные примеси могут образоваться как вследствие частичного разложения HCN, так и в процессе производства. Многие авторы отмечают автокаталитический характер разложения HCN, ускоряющегося под влиянием образующихся продуктов распада.

В результате детального изучения установлено также, что всякие щелочные реагенты, как, например, KOH, NaOH, NaCN, KCN, NH_3, органические амины и т. п., являются катализаторами, способствующими полимеризации HCN.

Полимеризация синильной кислоты, часто сопровождающаяся опасными взрывами, является весьма отрицательным свойством этого вещества как в отношении хранения и транспорта, так и в условиях производства. Это обстоятельство вызвало к жизни многочисленные исследования в направлении изыскания подходящих методов стабилизации синильной кислоты путем добавления к ней таких веществ, которые способны предохранить HCN от полимеризации или, по крайней мере, заметно затормозить этот процесс. В качестве таких стабилизаторов предложено значительное количество веществ, которые могут быть в основном подразделены на следующие группы.

а) Стабилизация с помощью веществ кислого характера. Применение подобного рода добавок вытекает из того факта, что щелочные реагенты способствуют полимеризации, и направлено к связыванию аммиака и цианистого аммония, образующихся при разложении синильной кислоты или содержащихся в техническом продукте.

На стабилизирующее действие небольших добавок минеральных кислот указывал еще Неф [1]. Впоследствии этот вопрос детально изучался американскими исследователями (Уокер, Бьюкенен и др.) в связи с возникшей потребностью хранения и транспорта значительных количеств жидкой HCN. По американским данным [2], в производстве синильной кислоты с успехом применяется в качестве стабилизатора добавка серной кислоты в количестве, не превышающем 0,005—0,01% от веса HCN. Увеличение содержания H_2SO_4 нежелательно, так как в больших количествах серная кислота способствует уже разложению HCN. Эти же авторы рекомендуют тару для синильной кислоты перед наполнением промывать разбавленной серной кислотой. Опыты Уокера и Элдера [3] подтверждают данные о стабилизирующем действии серной кислоты, причем ими было установлено, что добавка серной кислоты способна в известной мере затормозить начавшийся уже процесс полимеризации, вызванный действием щелочных реагентов.

Некоторые патенты [4] рекомендуют пользоваться вместо свободных минеральных кислот веществами хлорангидридного характера, например, эфирами хлоругольной кислоты, $SnCl_4$ и др., способными под влиянием влаги, содержащейся в синильной кислоте, выделять свободную соляную кислоту, оказывающую стабилизирующее действие.

В качестве стабилизирующих веществ предложены также различные органические кислоты, например, муравьиная, уксусная, щавелевая и др. По данным Петерса безводная щавелевая кислота является достаточно хорошим средством для предохранения синильной кислоты от полимеризации.

Уокер [5] в своем патенте рекомендует обрабатывать синильную кислоту последовательно сероводородом и сернистым газом. Стабилизированный таким образом продукт, по указанию автора, не изменяется при хранении его в течение 5 лет даже при повышенной температуре (около 50°).

Следует отметить, что в США в последнее время используется также метод стабилизации технической синильной кислоты с помощью хлорциана, добавляемого для этой цели в количестве 8—15% от веса HCN. Помимо стабилизирующего эффекта добавка хлорциана, обладающего, как известно, раздражающим действием, служит в данном случае своего рода сигнализатором, предупреждающим о наличии в воздухе опасных концентраций HCN [6].

б) Стабилизация с помощью металлических порошков. Для стабилизации синильной кислоты предложено также пользоваться добавкой порошков, сетки или жести таких металлов, как медь или никель [7]. Применение подобного рода веществ основано, повидимому,

---

[1] Nef, A., *287*, 377 (1895).
[2] Carlisle, Ind. Eng. Chem., *25*, 959 (1933).
[3] Walker, Elder, Ind. Eng. Chem., *77*, 1074 (1925).
[4] Англ. пат. 254747.
[5] Амер. пат. 1856606.
[6] Амер. пат. 1577057 (1926); C., I, 3362 (1926).
[7] Герм. пат. 444502; амер. пат. 1591899, 1591960.

на способности солей этих металлов связывать аммиак в виде комплексных соединений — аммиакатов.

На этом же принципе, вероятно, основана стабилизация синильной кислоты с помощью хлористого кальция, способного образовать аммиакат состава $CaCl_2 \cdot 8NH_3$. Хлористый кальций одновременно служит для связывания воды, присутствующей в технической синильной кислоте.

в) Стабилизация с помощью адсорбентов. В некоторых странах (в частности в Германии) в качестве меры безопасности при хранении и транспорте синильной кислоты используются всевозможные пористые материалы, хорошо впитывающие HCN (кизельгур, диатомит, специальные бумажные массы и др.). Подобного рода стабилизация не связана с химическим воздействием стабилизатора, а основана, повидимому, на том, что при распределении синильной кислоты в порах адсорбента предотвращается повышение температуры до опасных пределов, вследствие чего полимеризация сильно замедляется. Этот прием стабилизации большей частью комбинируется с добавкой химических стабилизаторов.

В Германии для целей дезинфекции получили распространение специальные препараты на основе синильной кислоты, известные под названием «циклонов».

«Циклон В» представляет собой кизельгур, пропитанный смесью жидкой синильной кислоты и метилового эфира хлоругольной кислоты. Кизельгур поглощает синильную кислоту в количестве до половины собственного веса.

«Циклон С», также применяемый в Германии, отличается от предыдущего препарата тем, что к нему добавлены в качестве стабилизатора метиловый эфир бромуксусной кислоты, а для сигнализации об опасных концентрациях синильной кислоты — хлорпикрин.

«Циклон А» (применявшийся ранее) вовсе не содержит синильной кислоты, а представляет собою смесь метилового эфира цианугольной кислоты $NC \cdot COOCH_3$ (90%) и метилового эфира хлоругольной кислоты $Cl \cdot COOCH_3$ (10%).

5. ПРОДУКТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

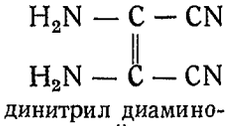
Уже ранее указывалось, что в результате полимеризации синильная кислота превращается в темноокрашенную, почти черную, твердую массу, представляющую собой смесь различных продуктов сложного состава.

Природа продуктов, входящих в состав этой массы, до настоящего времени изучена еще очень мало. При обработке органическими растворителями (спиртом, эфиром, ацетоном) незначительная часть этого твердого продукта полимеризации переходит в раствор. Из этого раствора удается выделить индиви уальное соединение, которое после очистки представляет собой бесцветные кристаллы с $t°$ плавления 180° с разложением.

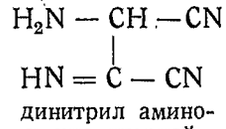
Что же касается главной массы, т. е. нерастворимой части продуктов полимеризации, то из нее не было выделено каких-либо индивидуальных веществ. Эта аморфная масса представляет собой, повидимому, сложную смесь, которую большинство авторов причисляет к так называемым азульмовым кислотам неизвестного строения.

Строение растворимого в органических растворителях кристаллического полимера изучалось многими химиками, причем можно

считать установленным, что состав этого вещества отвечает тетрамеру $(HCN)_4$. Что же касается структуры этого полимера, то вопрос этот нельзя еще признать окончательно решенным. Наиболее вероятной формулой строения этого полимера является одна из следующих двух формул:

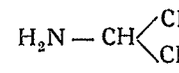


динитрил диаминомалеиновой кислоты

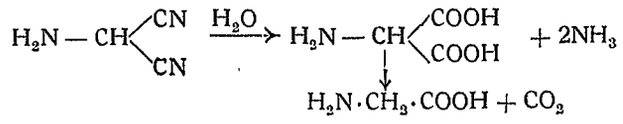


динитрил аминоиминоянтарной кислоты

Ланге[1] и Випперман [2] полимеризовали синильную кислоту действием эпихлоргидрина. Экстрагируя сырой полимер кипящим эфиром, эти исследователи выделили растворимый полимер в виде кристаллов с $t°$ плавления 180°. На основании того, что при омылении этого вещества с помощью гидрата окиси бария были выделены аммиак, углекислота и гликоколь H_2NCH_2COOH, Випперман предложил для этого полимера формулу $(HCN)_2$ и рассматривал его как динитрил аминомалоновой кислоты:



Образование гликоколя, CO_2 и NH_3 представлялось следующей схемой:



Этот взгляд на строение полимера был принят также Бамбергером[3], производившим полимеризацию синильной кислоты с помощью оксидиметиланилина. С этих пор указанный полимер фигурировал в литературе и даже в учебниках по органической химии в качестве аминомалононитрила (динитрил аминомалоновой кислоты).

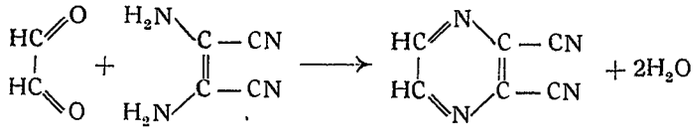
В 1928 г. Гришкевич-Трохимовский [4] детально изучал вопрос о строении растворимого в органических растворителях полимера. На основании ряда химических превращений он утверждает, что продукт этот является тетрамером $(HCN)_4$ или динитрилом диаминомалеиновой кислоты. Этим автором было показано также, что содержание тетрамера в смеси продуктов полимеризации не всегда одинаково и варьирует от 0 до 25% в зависимости от условий полимеризации. При полимеризации 90%-ной водной синильной кислоты с помощью аммиака количество тетрамера в смеси оказывалось весьма незначительным. В этом случае продукт реакции являлся черной, твердой, аморфной массой с блестящей поверхностью разлома. При полимеризации же безводной синильной кислоты на холоду в присутствии 0,5% KCN выход кристаллического тетрамера повышался до 25%. В этих условиях твердые продукты полимеризации имеют менее глубокую окраску.

Строение кристаллического тетрамера как динитрила диаминомалеиновой кислоты Гришкевичем-Трохимовским было доказано на основании следующих реакций.

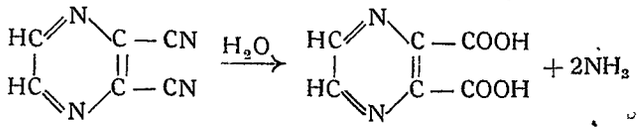
При конденсации тетрамера с глиоксалем получен с хорошим выходом (85% теорин) 2-3-дицианпиразин (бесцветные кристаллы с $t°$ плавления 132,5°), при омы-

[1] Lange, B., *6*, 99 (1873).
[2] Wipperman, B., *7*, 767 (1874).
[3] Bamberger, B., *35*, 1083 (1902).
[4] Griszkiewi cz-Trochimowsky, Roczniki Chem., *8*, 165 (1928).

лении которого с помощью водного раствора едкого натра была выделена кислота, идентифицированная как пиразин-2-3-дикарбоновая кислота:



2-3-дицианпиразин

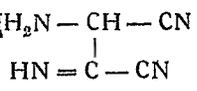


пиразин-
2-3-дикарбоновая
кислота

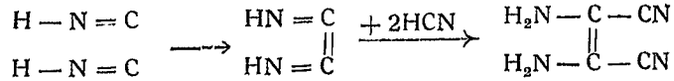
Кроме того, при взаимодействии этого же тетрамера с азотистой кислотой был получен дициан-триазол по схеме:

Поскольку обе эти реакции типичны для ортодиаминов, содержащих группировку $-C(=NH)-C(=NH)-$, автор считает справедливой формулу динитрила диаминомалеиновой кислоты для кристаллического продукта полимеризации.

Эти, казалось бы, довольно убедительные доказательства Гришкевича-Трохимовского опровергаются, однако, английскими авторами (Хинкель и др.)[1], которые приписывают этому тетрамеру иную структуру, а именно структуру динитрила аминоиминоянтарной кислоты:



Для объяснения механизма образования тетрамера при полимеризации HCN Гришкевич-Трохимовский выдвигает предположение, что вначале две частицы HCN (изонитрильной структуры) образуют нестойкий в этих условиях димер, который присоединяет далее еще 2 частицы HCN, превращаясь в тетрамер указанного состава:



Образование более сложных продуктов этим автором объяснено присоединением новых молекул HCN к тетрамеру.

6. ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Как уже было указано ранее (см. «Физические свойства HCN»), синильная кислота является соединением эндотермическим, а следовательно, при ее распаде освобождается потраченная на ее образование энергия. Это означает, что синильная кислота в известных условиях может обладать взрывчатыми свойствами.

[1] Hinkel, Richards, Thomas, Soc., 1432 (1937).

Случаи взрывов синильной кислоты от неизвестных причин давно уже зарегистрированы в литературе.

Профессор Сиенского университета Кампани описывает имевший место у него в лаборатории сильный взрыв синильной кислоты в 1861 г. Полаччи сообщает об аналогичном факте, происшедшем в августе 1862 г.[1]. Уокер[2] в своей работе о разложении синильной кислоты сообщает ряд случаев взрыва, имевших место в Америке (Калифорния) в 1918, 1920, 1921 гг. Этот автор описывает, что в мае 1918 г. произошел сильный взрыв железного сосуда с жидкой синильной кислотой, причем были разрушены окна в соседних зданиях. В июле 1921 г. при взрыве железного резервуара с HCN были убиты 2 лошади и ранено несколько человек. Л. Велер в своей работе, посвященной изучению взрывчатых свойств HCN, сообщает о случае взрыва двух стальных баллонов с синильной кислотой в Леверкузене в мае 1917 г., причем взрыв этот имел характер детонации (появление пламени, раздробление баллонов).

Сравнительно недавно Л. Велер и Рот[3] предприняли детальное обследование взрывчатых свойств безводной синильной кислоты. Произведенные этими авторами подсчеты показывают, что разложение 1 *кг* синильной кислоты на элементы:

$$HCN \rightarrow C + {}^1/_2(N_2) + {}^1/_2(H_2)$$

сопровождается выделением тепла $Q = 1017$ *ккал/кг*[4] и образованием газа $V = 830$ *л/кг*; максимальная температура при адиабатическом процессе достигает 2250° С.

Сравнивая эти значения с соответствующими значениями этих величин для некоторых известных взрывчатых веществ (см. табл. 49), видно, что синильная кислота стоит не на последнем месте в этом ряду.

Таблица 49

Название вещества	Q/*кг* в *ккал*	V/*кг* в литрах	$Q \cdot V \cdot 10^{-3}$	d	Максимальная температура в °С
Динитробензол	870	670	583	1,55	2500
Тринитротолуол	950	690	656	1,66	2820
Пикриновая кислота	1000	675	675	1,81	3230
Пироксилин	1025	765	784	1,66	3100
Синильная кислота	1017	830	844	0,70	2250
Нитроглицерин	1455	715	1040	1,60	4250
Нитрат аммония	375	980	368	1,70	1200
Перекись водорода	340	988	336	1,46	1240

Велер отмечает, что наблюдающуюся малую чувствительность синильной кислоты к обычным инициирующим средствам можно объяс-

[1] Polacci, C., I, 1403 (1907), Salomone, Gazz. chim. Ital., *42*, 617 (1912).

[2] Walker, Elder, Ind. Eng. Chem., *17*, 1074 (1925).

[3] Wöhler; Roth, Chem. Ztg., *50*, 761 (1926).

[4] В этом подсчете Велер принимает величину теплоты образования $HCN_{газ}$ из элементов равной минус 27 *ккал* на *г/моль* или минус 1017 *ккал* на 1 *кг*; эти данные несколько не совпадают с приведенными нами ранее значениями этих величин (см. «Физические свойства HCN»).

нить флегматизирующим действием воды, содержащейся в некотором количестве (2—4%) в жидкой синильной кислоте, а также большой охлаждающей поверхностью стандартных свинцовых цилиндров Трауцля, в которых обычно проводятся испытания.

Опыты Велера показали, что, применяя сильные подрывные капсюли и особые условия, благоприятствующие повышению температуры (уменьшение охлаждающей поверхности блока Трауцля), можно заставить безводную кислоту детонировать с обильным выделением элементарного углерода. (В оригинале работы Велера приводятся фотографические снимки разрушенных свинцовых цилиндров Трауцля).

Оказалось, кроме того, что синильная кислота, подвергнутая предварительно частичной полимеризации (нагреванием с ~ 0,5% NaOH), легче детонирует, чем чистая HCN; твердый продукт полимеризации утрачивает способность детонировать.

Велер указывает также, что добавка 10% метилового эфира хлоругольной кислоты ($ClCOOCH_3$) и 1,5% муравьиной кислоты значительно ослабляет силу взрыва (происходит «флегматизация» HCN). Для большей безопасности хранения и транспорта Велер рекомендует применять в качестве тары для жидкой синильной кислоты тонкостенные сосуды (не стальные баллоны) и помещать в них пористые, впитывающие вещества.

Велер считает маловероятным, чтобы взрывы синильной кислоты инициировались могущими образоваться цианидами тяжелых металлов (как это имеет место у ацетилена), но все же обращает внимание на взрывчатость цианида и оксицианида ртути, особенно на чувствительность их к удару.

В отличие от точки зрения Велера, американские исследователи (в частности Уокер) считают, что причиной разрыва сосудов является резкое повышение давления, вызываемое бурно протекающей полимеризацией жидкой синильной кислоты; эта полимеризация сопровождается значительным выделением тепла, благодаря чему остальная масса вещества, испаряясь, и создает большое давление.

Имеющийся экспериментальный материал не позволяет еще сделать каких-либо окончательных выводов о характере этих явлений взрыва. Вероятнее всего, при таких взрывах имеет место сочетание обоих процессов, т. е. бурно протекающий экзотермический процесс полимеризации может в известных случаях создать подходящие условия, при которых синильная кислота (обычно мало восприимчивая к взрыву) способна детонировать, распадаясь на N_2, H_2 и C.

Необходимо также иметь в виду, что пары синильной кислоты образуют с воздухом взрывчатую смесь. О низшем и высшем пределах содержания HCN в таких смесях не имеется в литературе совпадающих данных. Так, по Уокеру и Элдеру эти величины равны соответственно 11—60 весовым % HCN; по Бьюкенену — 12,75—27%.

Резюмируя сказанное выше о взрывчатых свойствах синильной кислоты, следует отметить, что случаи взрывов, имеющие характер детонации, являются единичными. Большинство описанных случаев разрыва оболочки следует

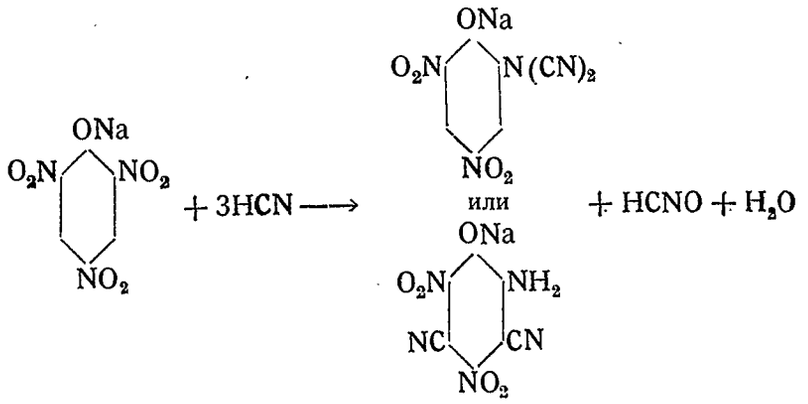
отнести за счет экзотермической полимеризации HCN, сопровождающейся нарастанием давления. По указаниям американских авторов, в США за последние 10 лет не наблюдалось случаев разрыва тары с HCN. Это достигнуто строгим контролем при производстве и хранении продукта, а также применением стабилизирующих агентов.

7. КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ [1]

Качественное определение. Для качественного определения HCN предложено значительное количество реакций, из коих приведем следующие:

а) Изопурпуровая реакция[2]. При пропускании воздуха, содержащего пары HCN, через водный раствор пикрата натрия раствор окрашивается в оранжево-красный цвет.

Реакция эта основана на том, что пикрат натрия при действии HCN превращается в окрашенную соль изопурпуровой кислоты. Структура изопурпуровой кислоты твердо еще не установлена; ей приписывается одна из приведенных ниже формул:



Реакция эта специфична, но недостаточно чувствительна. С помощью этого реактива может быть приготовлена индикаторная бумажка на HCN.

б) Бензидиновая реакция[3]. Водный раствор уксуснокислого бензидина и уксуснокислой меди (или медного купороса) при пропускании через него воздуха, содержащего пары HCN, принимает синюю окраску.

Реакция эта основана на том, что окисная соль меди в присутствии HCN превращается в закисную цианистую медь, за счет чего бензидин

---

[1] Более подробные данные по вопросу об анализе синильной кислоты и цианидов см. книгу Бьюкенена «Цианистые соединения и их анализ», русское издание, Госхимтехиздат, 1933 г.

[2] Grignard, C. R. *142*, 545 (1906) и *145*, 1115 (1907); Kling, C., II, 1009 (1921).

[3] Pertusi, Gastaldi, Chem. Ztg., *37*, 609 (1913); ср. Файгль, Капельный анализ, русское издание, стр. 231.

окисляется с образованием окрашенного в синий цвет мерихиноидного производного. Реакция может быть представлена следующей схемой:

1) $(CH_3COO)_2Cu + 2HCN \rightarrow Cu(CN)_2 + 2CH_3COOH$

2) $2Cu(CN)_2 + H_2O \rightarrow Cu_2(CN)_2 + 2HCN + O$

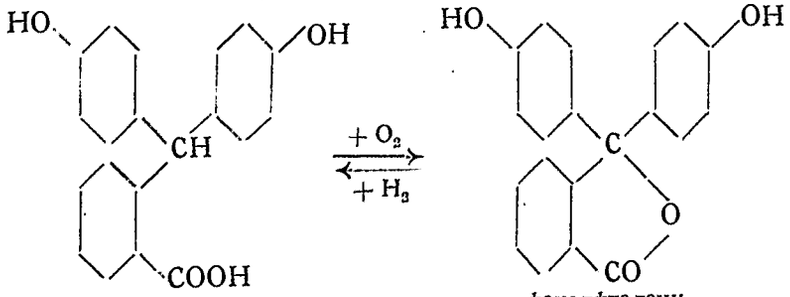
3) $2H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \cdot 2CH_3COOH + O \longrightarrow$

$\longrightarrow$ [$HN=C_6H_4=C_6H_4=NH$; $H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$] $+4CH_3COOH + H_2O$

Указанная реакция весьма чувствительна, но неспецифична; свободные галоиды, например, также показывают эту реакцию. Несмотря на это, бензидиновая реактивная бумажка является наиболее распространенным индикатором на HCN.

в) Фенолфталиновая реакция[1]. Фильтровальная бумажка, пропитанная щелочным раствором фенолфталина (фенолфталин является продуктом восстановления фенолфталеина), а затем, после высушивания, пропитанная раствором медного купороса, в атмосфере HCN принимает розовую окраску.

Реакция основана на том, что фенолфталин окисляется до фенолфталеина, окрашивающегося в щелочной среде в розово-красный цвет. Окисление происходит за счет окисной соли меди, превращающейся под влиянием HCN в закисную цианистую медь (см. «Бензидиновая реакция»). Реакция неспецифична.



фенолфталин фенолфталеин

г) Реакция с аммиачной суспензией AgJ (реакция Дэниже)[2]. Аммиачная суспензия AgJ, обладающая зеленоватой опалесценцией, при пропускании через нее воздуха, содержащего пары HCN, обесцвечивается вследствие образования

[1] Thiery, Journ. Pharm. Chem. (6), *25*, 51 (1907); Kling, Lassieur, Chimie et Ind., *4*, 151 (1920).

[2] Deniges, Pharm. Zentr., *38*, 323 (1897); Kling, C., II, 1009 (1921).

растворимой в воде комплексной аммонийно-серебряной соли (реакция специфична);

$$AgJ + 2NH_4CN \rightarrow NH_4Ag(CN)_2 + 2NH_4J$$

д) Для качественного определения HCN можно воспользоваться также широко известной реакцией образования берлинской лазури. Реакция специфична.

Количественное определение HCN. Наиболее распространенным способом количественного определения синильной кислоты и щелочных цианидов является объемно-аналитический метод Либиха, заключающийся в титровании нейтрализованного щелочью раствора синильной кислоты азотнокислым серебром.

Это способ основан на том, что азотнокислое серебро с водными растворами щелочных или щелочноземельных цианидов образует растворимую в воде двойную соль:

$$2NaCN + AgNO_3 \rightarrow NaAg(CN)_2 + NaNO_3$$

Титрование ведется до появления неисчезающей мути нерастворимого цианистого серебра. Эта муть появляется тогда, когда весь цианид уже оттитрован и избыточная капля $AgNO_3$ разлагает растворимую двойную соль с выделением цианистого серебра:

$$NaAg(CN)_2 + AgNO_3 \rightarrow 2Ag(CN) + NaNO_3$$

На практике часто пользуются видоизменением этого метода, заключающимся в том, что титрование ведут в присутствии небольшого количества раствора иодистого калия. В этом случае конец титрования делается более отчетливым вследствие того, что, когда весь цианид оттитрован, избыток $AgNO_3$ вступает в реакцию с иодистым калием, с образованием более заметной желтоватой мути (осадка) нерастворимого иодистого серебра.

8. ПРИМЕНЕНИЕ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И ЦИАНИДОВ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Синильная кислота и цианиды в последние годы находят себе все расширяющееся применение в различных областях народного хозяйства. Рассмотрим основные области применения.

Применение в сельском хозяйстве. Синильная кислота является выдающимся средством для борьбы с различного рода вредителями сельского хозяйства. Наибольшее распространение это вещество получило в качестве фунгисидного средства для защиты цитрусовых деревьев от червеца. Для окуривания применяются жидкая синильная кислота или кислота, получаемая в момент применения действием разбавленной серной кислоты на цианиды. В последнее время для целей фумигации широко используется цианистый кальций, легко выделяющий синильную кислоту под действием влаги:

$$Ca(CN)_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCN + Ca(OH)_2$$

При окуривании дерево покрывается специальной палаткой из хлопчатобумажной проолифенной ткани. В палатку вносится тре-

буемое количество фунгисида, после чего она герметизируется на некоторое время.

О масштабах применения цианидов для фумигации можно судить по количеству окуриваемых деревьев. В одной лишь Калифорнии ежегодно подвергаются окуриванию 7—8 млн. деревьев, в Испании—около 8 млн., а во всем мире ежегодно окуриваются свыше 25 млн. деревьев (данные Петерса). В СССР применение синильной кислоты и цианидов начинает внедряться для окуривания цитрусовых насаждений в Закавказье.

Цианистый кальций с успехом может быть применен для борьбы с различного рода норковыми животными (суслики, кролики и т. п.), а также для защиты растений от вредителей в теплицах и оранжереях.

Хорошие результаты дает также обработка синильной кислотой семян для уничтожения вредителей (главным образом жучка-долгоносика), а также для предохранения муки от моли.

Применение для санитарной фумигации. Довольно большое распространение получили синильная кислота и некоторые препараты цианидов для целей санитарной фумигации. На железнодорожном и водном транспортах эти вещества применяются для окуривания вагонов и судов с целью уничтожения всевозможных паразитов, крыс и др. Предложено также применение этих веществ для окуривания жилых помещений, складов и т. п. Для нужд санитарной фумигации применяются жидкая синильная кислота, цианистый кальций и так называемые «циклоны». (О составе «циклонов» см. раздел о стабилизации HCN, стр. 136).

Применение цианидов для извлечения золота из руды. Этот процесс, известный в технике под названием цианидного метода, основан на способности золота реагировать с цианидами щелочных и щелочноземельных металлов в присутствии кислорода воздуха с образованием растворимой в воде комплексной соли. Эта реакция обычно представляется следующей схемой:

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

Из этого уравнения видно, что обязательным условием течения процесса является присутствие кислорода. В некоторых случаях практикуется добавка специальных окислительных реагентов (перекиси натрия, перманганата и др.).

Имеются указания, что этот процесс протекает с промежуточным образованием перекиси водорода, участвующей далее в процессе растворения золота, заметно ускоряя реакцию:

1. $2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2K[Au(CN)_2] + 2KOH + H_2O_2$
2. $2Au + 4KCN + H_2O_2 \longrightarrow 2K[Au(CN)_2] + 2KOH$

Суммарно: $4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4K[(Au(CN)_2] + 4KOH$

Процесс цианирования осуществляется продолжительной обработкой измельченной золотосодержащей руды разбавленными водными растворами цианидов. При этом золото переходит в раствор в виде указанной выше комплексной соли, в то время как пустая порода остается нерастворенной. Выделение золота из таких растворов основано на способности цинка вытеснять золото из раствора комплексной соли:

$$2K[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Для осаждения золота применяется цинковая пыль или стружка.

Для целей цианирования применяются цианистый натрий, цианистый калий и смесь этих солей. В последнее время стал применяться также цианистый кальций. Расход цианистого натрия составляет около 0,1—0,2 *кг* на 1 тонну перерабатываемой руды или около 0,5 части цианида на 1 часть добываемого золота.

Применение цианидов для цементации стали. Этот процесс заключается в закалке стали в ваннах с расплавленным цианидом и имеет целью придание большей твердости поверхностному слою стали. Детали, изготовленные из низкоуглеродистой стали, после закалки с помощью цианидов приобретают поверхность большой твердости, сохраняя при этом более мягкую и эластичную сердцевину. Такого рода закалке подвергаются многие ответственные автомобильные детали на заводах Форда в США. По некоторым данным, подвергнутые цианированию детали служат в несколько раз дольше, чем закаленные в масле.

Сущность этого весьма сложного процесса детально не изучена. В основном этот процесс сводится к тому, что цианид, например, NaCN, в этих условиях разлагается с выделением активного углерода, образующего с металлом карбид; это приводит к изменению структуры поверхностного слоя металла и сообщает ему значительное увеличение твердости.

Применение синильной кислоты и цианидов в химической промышленности. Известно значительное число синтезов, проводимых с помощью синильной кислоты и цианидов. Из этих синтезов в промышленном масштабе осуществляются лишь немногие.

В последние годы промышленное применение указанных веществ значительно расширилось в связи с использованием их в качестве сырьевого материала в производстве пластических масс при получении так называемых акриловых смол, или акрилатов [1]. Эти смолы в силу ряда весьма ценных качеств (прозрачность, бесцветность, эластичность, хорошие механические и диэлектрические свойства и т. п.) получили обширное применение в различных областях современной техники.

Одним из наиболее важных видов применения является изготовление на основе этих смол так называемого безопасного стекла [2], известного под названиями «плексит», «луглас». Из акрилатов готовятся также специальные стекла, применяемые в самолетостроении. Обладая хорошими диэлектрическими свойствами, акриловые смолы могут быть использованы для производства некоторых видов гибких и прочных изоляционных материалов [3]. Кроме того, эти смолы предложены для изготов-

[1] О производстве, свойствах и применении акриловых смол см. обзорную статью Д. Кардашева, Промышл. органич. хим., *7*, 11 (1936); там же перечень литературы по этим вопросам.

[2] Франц. пат. 654357 (1928); амер. пат. 1937323 (1923), 2024389 (1935), 2032663 (1936). Delmonte, Modern Plastics, *13*, 9, 15 (1936).

[3] Амер. пат. 1982831 (1934).

ления всевозможных изделий, в том числе граммофонных пластинок, некоторых деталей телефонных и радиоаппаратов, очков для газовых масок и т. п.[1]. Растворы акрилатов в некоторых органических растворителях пригодны для получения прозрачных лаков для покрытия металлов, дерева, тканей и бумаги[2].

Исходными продуктами для приготовления акриловых смол являются акриловая кислота ($CH_2 = CH — COOH$), метакриловая кислота [$CH_2 = C(CH_3)COOH$] и, главным образом, различные эфиры этих кислот. Эти вещества, являющиеся в состоянии мономеров бесцветными, прозрачными жидкостями, легко полимеризуются при действии тепла, кислорода и некоторых перекисей с образованием смол-акрилатов различной степени пластичности в зависимости от условий полимеризации.

Промышленное получение акриловой кислоты и ее эфиров основано на следующих реакциях[3].

Взаимодействием цианистого натрия и этиленхлоргидрина получается оксинитрил (нитрил β-оксипропионовой кислоты):

$$HOCH_2CH_2Cl + NaCN \rightarrow HOCH_2CH_2CN + NaCl$$

Действием серной кислоты в присутствии спиртов указанный оксинитрил превращается в соответствующие эфиры акриловой кислоты:

$$HOCH_2CH_2CN + H_2SO_4 + R \cdot OH \rightarrow CH_2 = CH — COOR + NH_4HSO_4$$

Синтез акриловой кислоты и ее эфиров возможен также, исходя из окиси этилена и синильной кислоты:

$$CH_2 — CH_2 \;(O) + HCN \longrightarrow HOCH_2CH_2CN$$

Получающийся при этом оксинитрил переводится указанным выше способом в эфиры акриловой кислоты.

Для производства этого рода пластиков получила применение также и метакриловая кислота и ее эфиры, использование которых стало экономически выгодным после того, как Крауфордом[4] был разработан следующий метод их получения.

Из ацетона и синильной кислоты получают циангидрин ацетона:

$$CH_3COCH_3 + HCN \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)CN$$

Этот оксинитрил дальнейшей обработкой серной кислотой и соответствующими спиртами превращается в эфиры метакриловой кислоты по суммарной реакции:

$$(CH_3)_2C(OH)CN + H_2SO_4 + R \cdot OH \rightarrow CH_2 = C(CH_3)COOR + NH_4HSO_4$$

Циангидринной реакцией пользуются также для промышленного изготовления некоторых оксикислот, например, молочной кислоты. Взаимодействием уксусного альдегида и синильной кислоты получают соответствующий циангидрин (лактонитрил), который при дальнейшем омылении в присутствии минеральной кислоты превращается в молочную кислоту:

$$CH_3COH + HCN \rightarrow CH_3CH(OH)CN$$

$$CH_3CH(OH)CN + 2H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)COOH + NH_3$$

Эфиры молочной кислоты (например, этиллактэт) находят себе некоторое применение в качестве растворителей.

На применении цианидов основаны также реакции получения нитрилов из галоидалкилов или из галоидопроизводных жирноароматических углеводородов. Например, из хлористого бензила и цианистого натрия получают цианистый бензил, омылением которого готовят фенилуксусную кислоту; бромированием цианистого бензила получают бромбензилцианид.

О реакциях образования нитрилов путем присоединения синильной кислоты по месту кратных связей непредельных углеводородов под влиянием электрических разрядов указывалось нами уже ранее (см. раздел «Строение HCN»). Этим путем можно было бы получать пропионовую и янтарную кислоты соответственно из этилена и ацетилена (о практическом использовании таких реакций указаний не имеется).

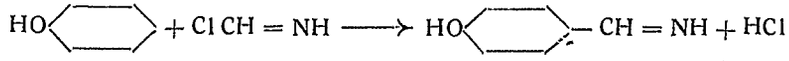
$$CH_2 = CH_2 + HCN \rightarrow CH_3CH_2CN \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2COOH$$

$$CH \equiv CH + 2HCN \rightarrow NCCH_2CH_2CN \xrightarrow{H_2O} HOOCCH_2CH_2COOH$$

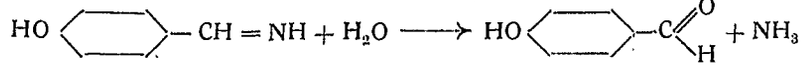
Известный практический интерес представляет синтез фенолальдегидов действием синильной кислоты и хлористого водорода на фенолы (реакция Гаттермана). Альдегидная группа становится преимущественно в параположение к гидроксильной. Предполагается, что реакция эта протекает следующим образом. Синильная кислота и хлористый водород образуют промежуточно хлоримид муравьиной кислоты:

$$HCN + HCl \longrightarrow H — C(=NH)Cl$$

который реагирует далее с фенолом по типу синтезов Фриделя и Крафтса с образованием альдимина:



а последний действием воды превращается в соответствующий альдегид (параоксибензальдегид):



Особую область применения цианидов представляет собой использование ферроцианидов натрия и калия для производства минеральных красок.

9. ПРОИЗВОДСТВО СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Производство жидкой, безводной синильной кислоты (или 96—97%-ной) большей частью осуществляется разложением цианидов серной кислотой по реакции:

$$2NaCN + H_2SO_4 \rightarrow 2HCN + Na_2SO_4$$

Обычно для этой цели применяется цианистый натрий. В последнее время вместо высокопроцентного цианистого натрия применяют низкопроцентные цианиды, так называемый цианплав (см. «Получение цианидов из кальций-цианамида», стр. 159). Синильная кислота может

[1] Амер. пат. 1997572 (1934); С., I, 3226 (1936); амер. пат. 2044608 (1936).
[2] Амер. пат. 2041885 (1936); 2046886 (1936).
[3] Амер. пат. 1388016 (1921); 1829208 (1931).
[4] Амер. пат. 2041820; 2042458 (1936).

быть получена также разложением серной кислотой ферроцианидов калия и натрия [$K_4Fe(CN)_6$, $Na_4Fe(CN)_6$], но в последнее время эти соли мало применяются для этой цели вследствие их большей дороговизны в сравнении с цианидами натрия или калия, а в особенности с цианидом кальция.

Факт нерентабельности применения ферроцианидов для производства синильной кислоты является результатом сдвигов, происшедших в цианидной промышленности за последние годы в связи с развитием цианамидного способа получения цианистого кальция. Раньше ферроцианиды добывались почти исключительно путем улавливания циана из газов каменноугольной газовой промышленности, и усилия химиков были направлены на превращение ферроцианидов в цианиды. В настоящее же время значительная часть мировой потребности в ферроцианидах покрывается производством последних из технического цианистого кальция.

В данном разделе мы приведем описание лишь способа получения жидкой синильной кислоты путем разложения цианидов с помощью серной кислоты. Все остальные способы, приводящие к образованию синильной кислоты, будут изложены нами в разделе методов получения цианидов, так как в большинстве случаев выделение синильной кислоты из реакционной смеси в этих способах осуществляется превращением HCN в цианиды путем поглощения ее растворами щелочей. Следует отметить, что это не исключает, однако, возможности выделения в этих случаях синильной кислоты как таковой.

Производство жидкой синильной кислоты из цианистого натрия[1]

Производственный процесс состоит из основных операций:

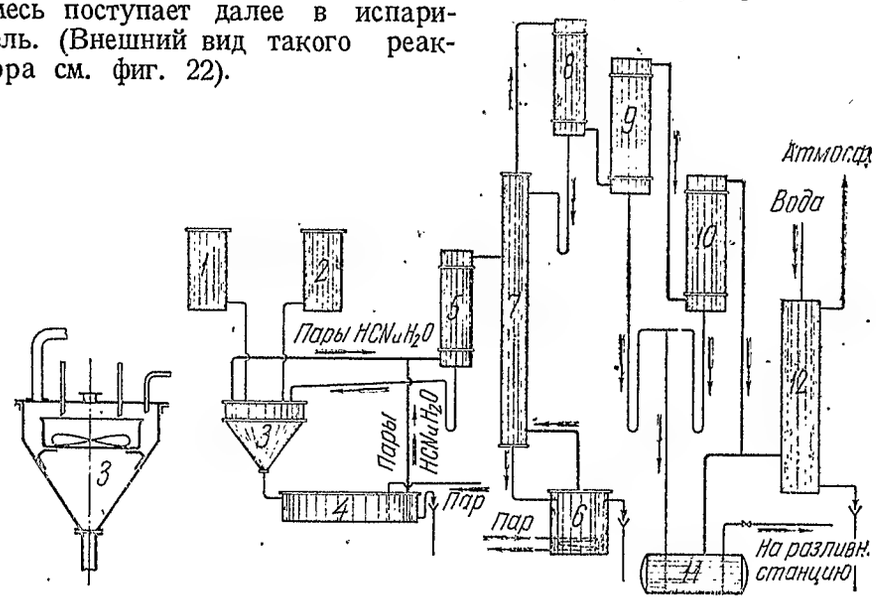
1. Приготовление водного раствора цианистого натрия.
2. Разложение раствора цианида серной кислотой.
3. Выделение жидкой синильной кислоты.

Растворение цианистого натрия производится в вертикальных железных резервуарах, снабженных дырчатым ложным днищем. Резервуары снабжены деревянными крышками с отверстиями для загрузки цианида. На одну операцию растворения подается 3270 *кг* цианистого натрия и около 5700 *л* воды. Продолжительность растворения 3—4 часа. Полученный раствор, содержащий около 32% цианида, перекачивается с помощью центробежного насоса в другой чан, где разбавлением водой при перемешивании доводится до содержания 23% цианистого натрия. Раствор такой концентрации подается затем в напорный бак, откуда самотеком через соответствующие мерники поступает в реактор на разложение.

Разложение цианида производится серной кислотой. В описываемой установке реактор для получения синильной кислоты состоит из двух частей, называемых соответственно «смесителем» и «испарителем». Обе эти части реактора выполняют следующие функции: а) в смесителе раствор цианида смешивается с серной кислотой, и происходит выделение основной массы образующейся при этом синильной кислоты; б) испаритель служит для отгонки из реакционной

[1] Здесь приводится описание небольшой установки для получения жидкой HCN в США производительностью около 650—700 англофунтов в час. См. Carlisle, Ind. Eng. Chem., *25*, 959 (1933).

смеси синильной кислоты, не выделившейся в смесителе. Отгонка производится с помощью пара. Обе части реактора соединены между собой, причем реагенты подаются в смеситель, откуда реакционная смесь поступает далее в испаритель. (Внешний вид такого реактора см. фиг. 22).



Фиг. 22. Схема производства HCN из цианистого натрия.

1—мерник для раствора NaCN, *2*—мерник для H_2SO_4, *3*, *4*—реактор (*3*—смеситель, *4*—испаритель), *5*—холодильник водяной, *6* *7*, *8*—ректификационная система (*6*—испаряющий куб, *7*—ректификационная колонка, *8*—дефлегматор), *9*—холодильник водяной, *10*—холодильник рассольный, *11*—сборник для жидкой HCN, *12*—колонка для поглощения не сконденсировавшихся паров HCN.

Смеситель *3* имеет форму конической воронки, установленной широкой частью вверх, а нижний узкий конец соединен с испарителем. Материал воронки — железо, выложенное изнутри сурьмянистым свинцом. Смеситель снабжен крышкой, имеющей соответствующие отверстия для загрузки растворов цианида и серной кислоты, для трубы, отводящей пары синильной кислоты, для вала механической мешалки, для гильзы термометра и для смотровых стекол. В верхней широкой части воронки укреплена неглубокая свинцовая чаша, в которой происходит смешение растворов NaCN и H_2SO_4 при механическом перемешивании с помощью мешалки пропеллерного типа. Интенсивное перемешивание смеси весьма существенно, так как этим предотвращаются местные перегревы и омыление синильной кислоты. Реакционная смесь переливается через края чаши и стекает вниз по стенкам воронки в испаритель. Размеры аппарата следующие:

Воронка	
Диаметр верхней части . .	1525 *мм*
Высота	1435 »
Чаша	
Длина	915 *мм*
Глубина	115 »

При проведении реакции следует тщательно регулировать подачу растворов цианида и серной кислоты, с таким расчетом, чтобы в реакторе всегда оставался избыток серной кислоты. Если раствор даже на самое короткое время окажется щелочным, то в реакционной смеси появляется аммиак, вызывающий полимеризацию синильной кислоты. Это, как правило, вызывает остановку процесса для очистки аппаратуры.

Около 80% образовавшейся синильной кислоты выделяется в смесителе и отводится по трубе для отходящих газов. Оставшаяся в растворе синильная кислота выделяется далее в испарителе.

Испаритель *4* представляет собой горизонтальный жолоб, длиной 3,66 *м*, поперечное сечение которого имеет форму равностороннего треугольника (сторона равна 610 *мм*). Материал аппарата — железо, выложенное изнутри сурьмянистым свинцом. Испаритель имеет плоскую крышку, снабженную соответствующими штуцерами для подачи реакционной массы из смесителя, для подвода острого пара, для гильз термометров, для трубы, через которую отводятся пары синильной кислоты и воды, для смотровых стекол и др. Уровень жидкости в испарителе поддерживается около 250 *мм*. Отгонка синильной кислоты из реакционного раствора производится с помощью водяного пара. Температура жидкости в испарителе равна 103—104°. В указанных условиях происходит почти полное выделение синильной кислоты из реакционного раствора. В остаточной отбросной жидкости при нормальной работе аппарата содержание синильной кислоты не превышает 0,02—0,05%, что соответствует потере цианида около 0,2—0,5%. Реактор работает по принципу непрерывного процесса, причем в смеситель непрерывно поступают растворы цианида и серной кислоты, а из испарителя удаляется отработанная реакционная жидкость.

Длительность пребывания жидкости в реакторе (в смесителе и испарителе) равна около $2^1/_2$ минут.

Расход пара на отгонку синильной кислоты составляет около 800 *кг/час*.

Производительность аппарата —425—450 *кг* HCN в час.

Описываемая установка, по данным автора, работала на высокопроцентном цианистом натрии. Однако по литературным данным [1] реактор такого типа может быть с успехом применен для получения синильной кислоты и из низкопроцентных цианидов. С чистым цианистым натрием процесс может быть осуществлен в аппарате более простого устройства — колонного типа.

Выделение готовой синильной кислоты. Пары синильной кислоты и воды, отводимые из смесителя и испарителя, соединяются в коллекторной трубе из сурьмянистого свинца диаметром 6 *дм*, через которую поступают в холодильник *5*. Холодильник этот трубчатого типа и предназначен для частичной конденсации паров воды. Пары, поступающие в холодильник при 104°, содержат в среднем около 40% HCN

[1] Амер. пат. 1702761 (1929); С., I, 2356 (1929).

и около 60% паров воды [1]. Смесь охлаждается до 80°, причем часть паров конденсируется, а покидающая холодильник обогащенная синильной кислотой смесь паров содержит уже около 60% HCN и 40% H_2O. Конденсат поступает обратно в испаритель для регенерации содержащейся в жидкости синильной кислоты, а пары указанного выше состава подаются в ректификационную систему, состоящую из испаряющего куба *6*, ректификационной колонки *7*, дефлегматора *8* и двух холодильников *9* и *10* с водяным и рассольным охлаждением. Такая ректификационная система обеспечивает получение жидкой синильной кислоты с содержанием 97,5—98% HCN. Не сконденсировавшиеся после рассольного охлаждения пары, содержащие еще незначительное количество HCN, поступают в скруббер *12*, орошаемый водой, где улавливаются последние следы синильной кислоты. Раствор из скруббера соединяется с конденсатом из ректификационной колонны и используется для разбавления реакционной смеси. Жидкая синильная кислота из рассольного холодильника поступает в сборник для HCN *11*.

Полученная жидкая синильная кислота содержит в растворе некоторое количество газов, главным образом, углекислоты; так как в исходном цианиде имеется примесь углекислого натрия, а жидкая синильная кислота при охлаждении растворяет заметные количества углекислого газа (при 0° С и атмосферном давлении один объем жидкой HCN растворяет около 8 объемов CO_2-газа), поэтому во избежание создания избыточного давления при последующем хранении жидкой синильной кислоты при обычной температуре рекомендуется произвести предварительное удаление растворенного газа. Удаление газов осуществляется нагреванием жидкой синильной кислоты до температуры несколько ниже ее температуры кипения в специальном теплообменнике, нагреваемом теплой водой. При этом значительная часть газов выделяется из раствора. Отходящие газы подаются в небольшой рассольный холодильник для конденсации паров синильной кислоты. Полученный конденсат присоединяется к главной массе жидкой синильной кислоты, выходящей из большого рассольного холодильника.

Освобожденная от растворенного газа жидкая синильная кислота вновь проходит через охлаждаемый рассолом холодильник, после чего поступает в смеситель — алюминиевый чан, где (если необходимо) разбавлением водой доводится до содержания 97% HCN. В этом же смесителе производится добавка серной кислоты, играющей роль стабилизатора, в количестве 0,005% от веса синильной кислоты. Стабилизированный продукт подается затем в сборник разливочной станции, где производится разливка в тару. (Операции удаления газа из жидкой HCN и добавки стабилизатора в схеме производства не показаны).

В производстве синильной кислоты необходимо вести особо тщательное наблюдение за окраской получаемого продукта, для чего

[1] Помимо паров HCN и H_2O смесь содержит еще некоторое количество других примесей, например, CO_2, CO и др. Появление CO_2 вызывается примесью карбонатов в исходном цианиде; окись углерода может появиться за счет частичного гидролиза HCN до муравьиной кислоты и разложения последней серной кислотой.

необходимо предусмотреть соответствующие смотровые стекла в различных местах аппаратуры. Кислота должна быть бесцветной. Появление желтой или коричневатой окраски является верным признаком начала полимеризации синильной кислоты. Такая окрашенная кислота является чрезвычайно нестойкой и не может быть выпущена в качестве готового продажного продукта. Окрашенная кислота должна немедленно подвергаться переработке, заключающейся в дополнительной обработке серной кислотой и вторичной ректификации.

С целью получения более стабильного продукта вся аппаратура перед пуском установки споласкивается разбавленной серной кислотой. Равным образом тара перед заполнением промывается вначале водой, а затем разбавленной серной кислотой. Кроме того, к раствору цианида, идущему на разложение, добавляется небольшое количество бисульфита (около 0,1% от загрузки цианида). Выделяющийся при разложении сернистый газ проходит вместе с синильной кислотой через всю систему, что, по американским данным, является надежным средством стабилизации продукта в процессе производства.

Жидкая техническая синильная кислота должна удовлетворять следующим требованиям:

1. Продукт должен быть бесцветным.
2. Содержание HCN 96—97%.
3. Содержание свободной серной кислоты не выше 0,01%.
4. Содержание растворенного газа в объемах на один объем жидкости не выше 0,25.

Жидкая HCN хранится и транспортируется в железных баллонах различной емкости. При заполнении баллонов оставляют около 15% свободной емкости тары.

10. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИАНИДОВ И СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ[1]

Многочисленные известные способы получения цианидов и синильной кислоты могут быть условно подразделены на следующие три основные группы:

1. Получение цианидов из различных отбросов животного происхождения, из отходов винокуренного и свеклосахарного производств, а также путем улавливания цианистых соединений из газов сухой перегонки каменного угля.

2. Синтетические методы получения цианидов, исходя из металлических производных цианамида (кальций цианамида и натрий цианамида).

3. Контактно-каталитические синтетические методы получения синильной кислоты.

Следует отметить, что первая группа методов, имеющая за собой уже большую давность, в последние годы все более и более вытесняется

[1] Ввиду того, что технология цианидов является самостоятельной большой областью современной химической технологии, мы в настоящей книге ограничимся лишь изложением общих принципов технического получения цианидов. Несколько более подробно мы остановимся лишь на контактно-каталитических процессах получения синильной кислоты, так как разработка их относится к последним годам и эти методы не нашли еще отражения в специальных руководствах.

синтетическими методами второй и третьей групп. Однако в связи с тем, что некоторое способы первой группы сохраняют еще известное промышленное значение и в настоящее время, они также будут кратко изложены ниже.

А. Методы получения цианидов

1. Получение $K_4[Fe(CN)_6]$ из животных отбросов

Сущность этого метода заключается в том, что различные отбросы животного происхождения (отходы боенного производства — кровь, копыта, рог, шерсть и т. п.), содержащие органически связанный азот (белковые вещества), при сплавлении с поташом и железными стружками или опилками превращаются в ферроцианид калия.

Исторически этот способ является первым; этим путем еще в 1707 г. было получено цианистое соединение, названное тогда желтой кровяной солью. Это название сохранилось и до настоящего времени.

Производство $K_4[Fe(CN)_6]$ по этому способу состоит из следующих основных операций: 1) сплавление реакционной массы; 2) выщелачивание плава водой; 3) упаривание раствора и кристаллизация готового продукта.

Для характеристики этого метода следует указать, что содержание связанного азота в применяемых животных отбросах колеблется от 5 до 17%, в зависимости от вида исходного сырья, и что только около 15—30% этого азота превращается в ферроцианид. Кроме того, это производство связано со значительными расходами поташа, железа и топлива. Если к этому добавить такие моменты, как отсутствие достаточного количества сырья на одном месте, плохую транспортабельность этого вида сырья и возможность переработки такового в другие более ценные продукты, то станет понятным, почему этот способ производства цианидов не имеет широкого применения в современной промышленности и сохранился лишь в виде небольших полукустарных предприятий местного значения.

2. Улавливание цианистых соединений из газов сухой перегонки каменного угля

Процессы газификации (производство светильного газа) и коксования угля (коксо-бензольная промышленность) могли бы являться довольно богатым источником для получения цианистых соединений. Как известно, содержание органически связанного азота в различных каменных углях колеблется в широких пределах и достигает в отдельных сортах 2%. При сухой перегонке угля лишь незначительная доля этого связанного азота (от 1 до 4%) превращается в цианистые соединения (цианистый водород и дициан). Остальная масса азота распределяется следующим образом: около половины остается в связанном виде в коксе, 10—20% общего количества азота превращается в аммиак, часть выделяется в виде элементарного азота и некоторая часть остается в связанном виде в жидких и твердых продуктах перегонки (пиридиновые основания, акридин и др.). Содержание цианистых соединений в газе зависит от условий газификации и отчасти от природы угля. В коксовом газе содержание цианистых соединений

(в пересчете на HCN) колеблется от 0,5 до 1,5 *г/м*³ газа. Это значит, что каждая тонна угля, подвергаемого коксованию, дает от 150 до 450 *г* HCN. В продуктах газификации — светильном газе — содержание цианистых соединений приблизительно вдвое больше, нежели в коксовом газе.

Относительно происхождения цианистых соединений в продуктах пиролиза угля высказывается предположение, что образование HCN происходит уже за счет вторичной реакции аммиака, частично превращающегося при прохождении через раскаленные слои угля в цианистые соединения вследствие взаимодействия в этих условиях NH_3 с углеродом. Этим и объясняют то обстоятельство, что на содержании цианистых соединений в газе больше сказываются условия процесса, нежели первоначальное содержание связанного азота в угле.

Выделение цианистых соединений из газа. Из числа известных многочисленных приемов извлечения цианистых соединений из коксового газа наибольшее практическое применение получил способ, известный под названием метода Бюба и основанный на выделении этих соединений в виде ферроцианидов. Способ этот заключается в том, что коксовый газ, освобожденный от смолы, промывается раствором железного купороса (концентрации около 250 *г* $FeSO_4$ на литр воды) в специальных скрубберах. При этом содержащиеся в газе цианистые соединения выделяются в виде нерастворимых в воде ферроцианидов так наз. цианового ила. В этом процессе участвуют также содержащиеся в газе аммиак и сероводород, причем происходят следующие реакции:

$$\text{I. } FeSO_4 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$
$$\text{II. } Fe(OH)_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2H_2O$$
$$\text{III. } FeS + 2NH_3 + 2HCN \rightarrow Fe(CN)_2 + (NH_4)_2S$$
$$\text{IV. } FeS + 6NH_3 + 6HCN \rightarrow (NH_4)_2Fe \cdot Fe(CN)_6 + 2(NH_4)_2S$$

Наряду с нерастворимыми ферроцианидами, образующимися по уравнениям III и IV, получаются также и растворимые ферроцианиды за счет действия избытка HCN и NH_3 на указанные выше нерастворимые соединения по реакциям:

$$\text{V. } Fe(CN)_2 + 4NH_3 + 4HCN \rightarrow (NH_4)_4[Fe(CN)_6]$$
$$\text{VI. } (NH_4)_2Fe \cdot Fe(CN)_6 + 6NH_3 + 6HCN \rightarrow 2(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$$

Дальнейшая переработка полученной промывной массы заключается в следующем:

а) Смесь обрабатывается избытком раствора железного купороса для превращения растворенных ферроцианидов в соответствующие нерастворимые соединения.

б) Содержащийся в растворе аммиак отгоняется нагреванием смеси.

в) После отгонки аммиака отфильтровывается осадок цианового ила. Полученный циановый ил перерабатывается далее на желтую кровяную соль или берлинскую лазурь, а из фильтрата может быть выделен сульфат аммония.

Этим путем удается выделить около 90% содержащихся в газе цианистых соединений. Вместо готового продажного железного купороса можно пользоваться для этой цели отбросными травильными растворами, получаемыми на металлургических производствах.

Наряду с описанным способом улавливания цианистых соединений на многих газовых заводах сохранился так называемый сухой способ очистки газа от HCN. Этим путем одновременно осуществляется освобождение газа от содержащегося в нем сероводорода. Для такой очистки обычно применяется естественная болотная руда, содержащая гидрат окиси железа. При действии сероводорода гидрат окиси железа восстанавливается до закисного железа, реагирующего далее с HCN, образуя $Fe(CN)_2$ и другие ферроцианиды. Регенерация цианидов из этой очистительной массы является малорентабельным процессом.

Оценка метода. Один из серьезных недочетов метода Бюба заключается в том, что он связан с потерями аммиака, регенерация которого осложняет процесс и делает его малорентабельным. В этом, повидимому, лежит причина того, что улавливание цианистых соединений не нашло широкого распространения в коксохимической промышленности. Очистка газа от цианистых соединений и сероводорода более широко практикуется на газовых заводах, но это скорее вызвано санитарно-гигиеническими требованиями. Если, однако, учесть и то обстоятельство, что цианистые соединения являются весьма неприятной примесью коксового и светильного газов с точки зрения корродирующего действия их на железную аппаратуру (образование ферроцианидов), то станет понятным, что задача освобождения газов от цианистых соединений и использования этих соединений полностью остается в силе. Эта задача должна решаться одновременным извлечением аммиака, циана и серы коксовых газов и рациональной переработкой этих продуктов.

3. Получение синильной кислоты и цианидов из остатков свеклосахарного и винокуренного производств [1]

Сырье. В качестве сырья в этом производстве служит так называемая мелясовая барда, являющаяся отходом свеклосахарного и винокуренного производств. Сахарная свекла содержит, как известно, некоторые количества азотсодержащих веществ, например:

бетаин $(CH_3)_3N - CH_2 - CO$ (с мостиком O)

аспарагин $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

глутамин $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

В последнее время высказываются сомнения в отношении структуры бетаина как четырехчленного гетероциклического соединения указанной выше формулы.

[1] Более подробные данные об этом способе производства цианидов см. Г. Келер, Технология цианистых соединений, русский перевод, изд. ОНТИ Украины, 1934 г.; немецкое издание 1914 г. Более новые данные по этому производству имеются в статье Мулерта, Chemische Apparatur за 1925 г., стр. 156, 189, 211 (№№ 16, 19, 21).

Бетаин рассматривается как внутренняя соль, причем связь между атомом азота и карбоксильным кислородом нужно понимать как притяжение между этими атомами, которое устанавливается вследствие отдачи валентного электрона от четвертичного азота к кислородному атому карбоксильной группы. Поэтому бетаин следует рассматривать как биполярный ион (Zwitterion), который по Пфейфферу может быть изображен следующим образом[1]:

$$(CH)_3\overset{+}{N}\cdot CH_2\cdot C\overline{OO}$$

Указанные вещества после выделения из свекловичного сока основной массы сахара накапливаются в мелассе. Эта мелясса содержит еще значительные количества сахара, который может быть утилизирован либо выделением его в виде сахаратов кальция или стронция (способ устарел), либо превращением его в алкоголь путем сбраживания на винокуренном производстве.

Какому бы виду переработки мелясса ни подвергалась, в качестве конечного отхода остается так называемая мелассовая барда, содержащая указанные выше азотистые вещества. Эта барда и является тем сырьем, которое может быть использовано для производства цианидов. Содержание связанного азота в барде, идущей на переработку, достигает 4%.

Принцип метода. Этот способ получения синильной кислоты основан на следующих процессах:

а) Азотсодержащие вещества барды при сухой перегонке последней в пределах температур 750—800° распадаются с образованием метиламиновых оснований: метиламина CH_3NH_2, диметиламина $(CH_3)_2NH$ и триметиламина $(CH_3)_3N$.

б) Эти метиламиновые основания при воздействии более высокой температуры (около 1000°) превращаются в синильную кислоту по следующим схемам:

$$CH_3NH_2 \rightarrow HCN + 2H_2$$
$$(CH_3)_2NH \rightarrow HCN + CH_4 + H_2$$
$$(CH_3)_3N \rightarrow HCN + 2CH_4$$

Наряду с образованием HCN имеет место и более глубокий распад азотсодержащих веществ до аммиака и элементарного азота. Использование связанного азота, содержащегося в барде, распределяется следующим образом:

на образование HCN	около 25%
» » NH_3	» 25%
выделяется в виде N_2	» 50%

Образующийся при этом процессе аммиак поглощается серной кислотой и выделяется в виде сульфата аммония; HCN может быть выделена в виде жидкой синильной кислоты или в виде цианида натрия путём поглощения HCN водным раствором щелочи. Кроме того, при этом процессе сухой перегонки барды получается так называемый бардяной уголь, содержащий значительные количества калия в форме поташа (в барде содержатся различные калиевые соли). Этот уголь может быть переработан для получения поташа или может быть использован как таковой в качестве удобрения.

[1] Ср. Шленк, Бергман, Органическая химия, руководство для углубленного изучения, русский перевод, изд. ОНТИ, стр. 538, 1936.

Производство цианистого натрия по этому способу складывается из следующих основных операций:

1. Упаривание барды. Барда, представляющая собой водный раствор уд. веса около 1,13, упаривается в трехкорпусном выпарном аппарате до консистенции сиропа 40° Bé. Из 100 тонн жидкости получается 25—30 тонн уваренного сиропа.

2. Сухая перегонка барды. Упаренная барда подвергается затем сухой перегонке в шамотных или (в последнее время) в стальных ретортах при температуре 750—800°. Образующиеся при этом газы состоят в основном из метиламиновых оснований, аммиака, N_2, CO, CO_2, H_2, CH_4 и др. Газы, освобожденные от смолы в гидравлике, поступают далее на цианизацию. Бардяной уголь выгружается из реторт и утилизируется отдельно, как указано выше.

3. Цианизация. Процесс цианизации (т. е. пиролиз метиламиновых оснований до HCN) осуществляется в специальных перегревателях при температуре около 1000°. Состав газов (в%) после цианизации в среднем следующий:

HCN	7	CO_2	24
NH_3	7	H_2	12
N_2	24	CH_4 и другие углеводороды	8
CO	18		

4. Поглощение аммиака. Газы после цианизации охлаждаются в трубчатых холодильниках и поступают далее в скрубберы, где происходит поглощение аммиака с помощью разбавленной серной кислоты. Из полученных при этом растворов выделяют после упаривания сульфат аммония.

5. Поглощение HCN водой и отгонка синильной кислоты из водных растворов. Синильная кислота, содержащаяся в газах после кислотной абсорбции, не может непосредственно поглощаться щелочью для получения NaCN, так как эти газы содержат значительные количества углекислоты, которая также будет поглощаться щелочью с образованием карбонатов. Поэтому газы предварительно поступают в орошаемые водой скрубберы, где происходит поглощение HCN водой. Отходящие газы (нерастворимые в воде) подаются в печное отделение, где используются в качестве топлива для обогрева реторт.

Полученные в скрубберах разбавленные водные растворы синильной кислоты подвергаются затем ректификации, причем может быть выделена высокопроцентная жидкая синильная кислота. В случае выделения HCN в виде цианистого натрия пары HCN и воды из перегонной колонны поступают в абсорберы для поглощения водным раствором едкого натрия.

6. Выделение цианистого натрия. Полученные в абсорберах водные растворы NaCN упариваются в выпарных аппаратах. Выделившиеся кристаллы NaCN центрифугируются. Отфугованная соль содержит еще около 10% воды, которая удаляется последующей сушкой в вакуум-сушилках. Сухая соль дает весьма неприятную пыль, что создает неудобства при применении этой соли.

Поэтому сухой цианистый натрий подвергается брикетированию на прессах и в форме таких брикетов поступает в продажу.

Оценка метода. Описанный метод получения синильной кислоты из барды отличается известной сложностью технологического оформления. Одним из неприятных моментов этого производства является образующаяся при коксовании смола, загрязняющая печные газы. Это приводит к частому забиванию трубопроводов и к загрязнению аппаратуры. В связи с этим приходится предусматривать установку добавочных трубопроводов и специальных устройств для осмотра и очистки аппаратуры и трубопроводов. Другим неприятным моментом является известная взрывоопасность такого производства, связанная с возможностью образования взрывчатой смеси паров HCN с воздухом вследствие подсоса воздуха в систему при неправильной работе последней. Указания об имевших место небольших взрывах имеются в цитированной ранее статье Мулерта.

Производство синильной кислоты из барды достигло максимума к 1913—1914 гг., когда этим путем получали около 40% всего мирового производства цианидов. В последнее время этот метод все более вытесняется другими, более рентабельными способами (см. «Получение цианидов из цианамида кальция»). Тем не менее бардяной метод производства цианидов продолжает использоваться промышленностью, так как этим путем удается переработать малоценные отходы свеклосахарного и винокуренного производств в ценный фабрикат.

Б. Синтетические методы получения цианидов

1. Получение цианистого натрия из металлического натрия, аммиака и угля через цианамид натрия

(Способ Кастнера)

Принцип метода. Указанный метод получения цианистого натрия основан на следующих реакциях:

1. $2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$ (температура процесса 350—400°)
2. $2NaNH_2 + C \rightarrow Na_2NCN + 2H_2$ (» » 550—600°)
3. $Na_2NCN + C \rightarrow 2NaCN$ (» » 750—800°)

Согласно этой схеме первой стадией процесса является реакция между металлическим натрием и аммиаком с образованием натрий-амида, который при более высокой температуре (около 550—600°) реагирует с углем, образуя натрий-цианамид; последний при дальнейшем повышении температуры (750—800°) в присутствии угля превращается в конечный продукт — цианистый натрий.

Технологическое осуществление процесса. Первоначальные варианты технологического осуществления этого метода заключались в раздельном получении натрий-амида, который последующим сплавлением с углем в ретортных печах превращался в цианистый натрий. Впоследствии способ был усовершенствован и в настоящее время большей частью осуществляется в один прием. По имеющимся данным наиболее благоприятные результаты получаются при следующем проведении процесса. В реторту из специальной стали, нагретую до 500°, загружают сухой уголь и начинают пропускать через него аммиак; затем в токе аммиака добавляют расплавленный металлический натрий. Температуру реакционной смеси повышают постепенно до 550—560° при непрерывном пропускании сильного тока аммиака. Когда поглощение аммиака прекращается, повышают температуру до 600°, что способствует полному переходу натрий-амида в цианамид. После этого смесь быстро нагревают до температуры 750—800°, при которой протекает последняя стадия процесса, т. е. превращение натрий-цианамида в цианистый натрий.

Выход цианистого натрия, считая на металлический натрий, при этом способе почти количественный и достигает 99% теории. Полученный сырой плав представляет собой по охлаждении почти черную пористую массу, содержащую около 85—90% цианистого натрия. Основной примесью является уголь. Для освобождения от этой примеси применяют горячее фильтрование расплавленной массы. После такого фильтрования получается весьма чистый технический продукт с содержанием около 97% NaCN. В качестве примеси он содержит некоторые количества карбоната и цианата натрия. Продукт поступает в продажу в виде слитков различной формы или гранулированным.

Оценка метода. Основным достоинством описанного способа является то, что этим путем удается получать достаточно чистый высокопроцентный цианистый натрий, необходимый для некоторых отраслей промышленности. Недостатком метода является потребность для него металлического натрия, производство которого в крупном масштабе не везде еще достаточно освоено. Некоторым минусом этого способа являются также известные технические трудности, возникающие при работе с металлическим натрием в заводском масштабе. Довольно сложной операцией является также фильтрование горячего плава.

Этот способ получения цианистого натрия, занимавший ранее (до войны 1914—1918 гг.) почти монопольное место в производстве цианидов, в последние годы, по мере внедрения в различные области народного хозяйства низкопроцентных цианидов, постепенно вытесняется другими, более рентабельными способами, в частности кальций-цианамидным методом, описание которого дано ниже.

2. Получение цианидов из кальций-цианамида

Производство цианидов, исходя из кальций-цианамида, в последнее время получило широкое развитие (в особенности в США) и по праву может считаться одним из основных источников технического получения цианидов. Этот способ непосредственно связан с уже давно сложившимися и освоенными производствами карбида и цианамида кальция. Оба эти продукта занимают самостоятельное место в химической промышленности и имеют широкие области применения. Карбид кальция, как известно, используется для производства ацетилена и является исходным продуктом для получения цианамида кальция,

а последний находит себе широкое применение в качестве ценного удобрительного тука, а также как исходный материал для получения других важных химических продуктов, например: мочевины, цианидов и др. О масштабах производства карбида и цианамида кальция можно судить по тому, что мощность мирового производства цианамида кальция достигает 1 млн. *т* в год.

Принцип метода. Описываемый способ получения цианидов основан на способности кальций-цианамида при сплавлении его с углем при высокой температуре (около 1600°) превращаться в цианид по схеме:

$$CaNCN + C \rightleftarrows Ca(CN)_2$$

Однако непосредственное превращение цианамида кальция в цианид протекает неудовлетворительно. Этот метод получил широкое практическое использование лишь после того, как было установлено, что при осуществлении этого процесса в присутствии некоторых щелочных солей (Na_2CO_3, NaCl, NaF) достигается высокий процент превращения цианамидного азота в цианид (90—95%). Кроме того, в этих условиях удается снизить температуру процесса и получить более легкоплавкую массу.

В настоящее время в основном приняты два следующих видоизменения этого метода:

1) сплавление кальций-цианамида в присутствии NaCl;

2) сплавление кальций-цианамида в присутствии Na_2CO_3.

Наибольшее распространение получило первое видоизменение, ставшее известным под названием способа Ляндиса, — по фамилии автора, давшего технологическое оформление процесса. По этому способу шихта, состоящая из 2 частей цианамида кальция [1] (с высоким содержанием связанного азота — не ниже 21—22%) и 1 части сухой поваренной соли, поступает в специальные электрические печи, где в зоне реакции поддерживается температура 1400—1500°. Подача шихты в печь производится почти непрерывно, а готовый плав удаляется из печи отдельными порциями через каждые 3—5 минут. Расплавленный цианид из выпускного отверстия печи через промежуточный сборник подается на вращающиеся металлические вальцы, охлаждаемые водой, где происходит быстрое охлаждение плава и застывание его. С поверхности вальцов твердый цианид автоматически снимается с помощью лезвия ножа, причем продукт получается в виде тонких чешуек, поступающих по транспортеру в бункер, из которого производится упаковка в тару.

Сущность этого процесса заключается в приведенной уже ранее реакции превращения кальций-цианамида в цианид кальция:

$$CaNCN + C \rightleftarrows Ca(CN)_2$$

Наряду с этим процессом при сплавлении кальций-цианамида в присутствии поваренной соли имеет место побочный процесс обменного

[1] Потребный для реакции углерод содержится уже в нужном количестве в техническом цианамиде кальция.

разложения, сопровождающийся образованием цианистого натрия:

$$Ca(CN)_2 + 2NaCl \rightleftarrows 2NaCN + CaCl_2$$

Полученный по этому способу технический продукт известен в промышленности под названиями: «цианплав» или «аэробренд» (США). Продукт состоит из смеси цианидов кальция и натрия и значительного количества других примесей ($CaCl_2$, CaO, C и др.). Содержание в нем цианидов колеблется в пределах 40—48% и зависит в основном от качества исходного цианамида кальция и режима технологического процесса. Для характеристики технического продукта и представления о характере содержащихся в нем примесей приводим примерный анализ технического цианплава (в %):

NaCN	25,36	$Ca(CNO)_2$	1,54
$Ca(CN)_2$	23,83	C	3,10
$CaCl_2$	28,89	SiO_2	0,70
CaO	15,12	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	1,46

При осуществлении процесса получения цианидов путем сплавления кальций-цианамида с углем и содой реакция протекает по следующей суммарной схеме:

$$CaNCN + C + Na_2CO_3 \rightleftarrows CaCO_3 + 2NaCN$$

Процесс ведется при температуре 800—850° и заканчивается в течение 25—30 минут. При этом около 80% цианамидного азота превращается в цианидный.

Оценка метода. Приведенные методы в настоящее время наиболее рентабельно разрешают проблему получения цианидов. Это сказывается прежде всего в том, что способы эти находят себе все расширяющееся практическое применение в цианидной промышленности, а также и в том, что низкопроцентные цианиды, получающиеся этим путем, успешно внедряются в различные области народного хозяйства, где ранее применялись исключительно высокопроцентные цианиды.

В. Контактно-каталитические методы синтеза синильной кислоты

1. Получение HCN каталитическим окислением смеси метана и аммиака

В ряду контактно-каталитических процессов получения синильной кислоты заслуживает внимания способ, основанный на каталитическом окислении смеси метана и аммиака кислородом воздуха при высокой температуре. Способ этот разработан в последние годы химиком Андрусовым и более подробно описан им лишь в 1935 г. [1]

Процесс протекает по следующей суммарной реакции:

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2HCN + 6H_2O + 229800\ кал$$

Процесс получения синильной кислоты по этому способу осуществляется следующим образом: смесь метана, аммиака и воздуха (или

[1] Andrussow, Ztschr. angew. Chem., 37, 593 (1935); см. герм. пат. 549055, 577339; франц. пат. 715052; англ. пат. 361004; амер. пат. 1934838, 1957749 и др.

чистого кислорода), взятых в соотношениях, приблизительно отвечающих приведенному выше уравнению, пропускается над катализатором при температуре 800—1100°. В качестве катализаторов служат различные металлы из группы благородных металлов, в частности платина, иридий, родий, осмий, золото и др., а также их сплавы. Образующаяся при реакции синильная кислота может быть выделена различными способами: 1) в виде щелочных цианидов путем поглощения HCN растворами едких щелочей, 2) в виде жидкой синильной кислоты путем поглощения HCN водой с последующей ректификацией, 3) в виде жидкой HCN путем охлаждения продуктов реакции до низкой температуры для конденсации паров HCN. Выход синильной кислоты в зависимости от условий процесса достигает 60—65%, считая на взятый аммиак.

Условия процесса

1. Реакционная смесь. Как видно из приведенного выше уравнения, в состав реакционной смеси входят метан, аммиак и кислород. Чистый кислород может быть с успехом заменен соответствующими количествами воздуха или воздуха, обогащенного кислородом. Что же касается углеводорода, то отнюдь не обязательным является применение чистого или, высокопроцентного метана. Для этой цели могут быть использованы различные метансодержащие газы, например, естественный газ, крекинг-газы и др. Примеси высших гомологов, как этан, пропан, или непредельных углеводородов, как этилен и пропилен, не оказывают заметного влияния на процесс. Сам этилен в этих условиях способен также превращаться в синильную кислоту по реакции:

$$CH_2 = CH_2 + 2NH_3 + 2O_2 \rightarrow 2HCN + 4H_2O + 170000\ кал$$

По патентным данным лучшие результаты получаются с высокопроцентным метановым газом, содержащим около 90% метана. Соотношения реагирующих компонентов меняются в зависимости от состава углеводородной смеси. При работе с высокопроцентным метановым газом метан и аммиак берутся в стехиометрических соотношениях (молекула на молекулу) с небольшим избытком метана, если стремятся к более полному использованию аммиака. Кислород или воздух берутся с небольшим избытком (~ 10%) против требуемого по уравнению количества. При наличии в углеводородной смеси высших углеводородов полезно увеличение избытка кислорода. Слишком большой избыток кислорода в смеси будет приводить к образованию углекислоты и окиси азота за счет сгорания метана и аммиака.

2. Катализатор. По данным патентов в качестве катализаторов для этой реакции с успехом могут быть использованы катализаторы, применяемые в процессах контактного окисления аммиака до окиси азота. Большинство патентов рекомендует применять для этой цели густую платиновую сетку или спирали из платиновой проволоки. Вместо чистой платины в отдельных случаях рекомендуется применение соответствующих сеток или спиралей из сплавов платины

с небольшими количествами родия или иридия. Наряду с катализаторами из группы благородных металлов по этим же патентным данным могут быть использованы и смешанные катализаторы, состоящие из окисей железа и алюминия, нанесенных на гель кремневой кислоты. Приготовление таких катализаторов производится путем пропитки силикагеля нитратами этих металлов с последующим нагреванием полученной массы при 800—850°. Заслуживает быть отмеченным указание автора, что в случае применения в качестве катализатора никелевой сетки, при прочих аналогичных условиях процесса, выход синильной кислоты падает почти до нуля.

3. Течение процесса и механизм реакции. Скорость реакции образования синильной кислоты в описываемом процессе чрезвычайно велика и, подобно скорости реакции окисления аммиака, исчисляется стотысячными долями секунды. Это обусловливает то, что относительно небольшие контактные аппараты способны перерабатывать значительные количества газовой смеси в синильную кислоту. По патентным данным часовая производительность такого контактного аппарата составляет около 4000 $м^3$ газовой смеси на 1 $м^2$ поверхности катализатора — платиновой сетки. Скорость газового потока — около 5 *м/сек*.

Использование аммиака при оптимальных условиях процесса таково: 60% NH_3 превращаются в HCN, около 10% NH_3 образуют азот и около 30% NH_3 остаются неизменными.

Из уравнения реакции видно, что этот процесс получения синильной кислоты сопровождается образованием воды и что, следовательно, можно было бы ожидать омыляющего действия этой воды на HCN. В действительности же это не происходит, что следует объяснить тем, что гидратационно-дегидратационные реакции протекают на платине значительно медленнее, чем окислительные процессы.

Для объяснения механизма этой реакции образования синильной кислоты Андрусов привлекает данные своих исследований по механизму реакции окисления аммиака. Автор обращает внимание на тот факт, что при пропускании аммиачно-воздушной смеси (около 12% NH_3) через платиновую сетку при высокой температуре образуется с количественным выходом окись азота по следующей суммарной реакции:

$$2NH_3 + 2^1/_2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O + 111000\ кал$$

Однако, если в смеси содержится избыток аммиака, то имеет место окисление аммиака до элементарного азота по суммарной реакции:

$$2NH_3 + 1^1/_2O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O + 153000\ кал$$

Ввиду того, что промежуточное образование азота в реакции окисления аммиака находится в противоречии с другими экспериментальными данными, автор выдвинул предположение, что процесс окисления аммиака до окиси азота сопровождается промежуточным образованием не существующего в свободном виде соединения, названного им нитроксилом, которое способно далее окисляться с образованием окиси азота:

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow \underset{\text{нитроксил}}{2HNO} + 2H_2O$$

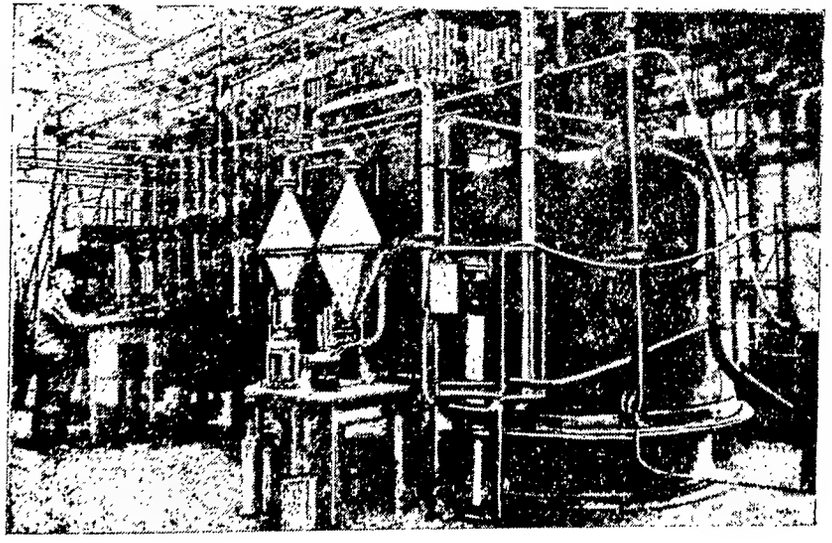
Суммарно:

$$\begin{array}{r} 2HNO + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2NO + H_2O \\ \hline 2NH_3 + 2^1/_2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O \end{array}$$

Если же в реакционной смеси содержится избыток аммиака, то нитроксил способен сам действовать как окислитель и окислять избыточный аммиак до азота с промежуточным образованием диимида, также не существующего в свободном состоянии:

$$NH_3 + O_2 \rightarrow HNO + H_2O$$
$$HNO + NH_3 \rightarrow N_2H_2 + H_2O$$
$$N_2H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$$
$$2NH_3 + 1{}^1/_2O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O$$

Эти рассуждения привели автора к мысли вместо избыточного аммиака прибавить к реакционной смеси эквивалентное количество метана в надежде на то, что действие нитроксила на метан приведет к образованию синильной кислоты через промежуточную стадию образования метиленимина. Это предположение автора подтвердилось и привело к разработке технического метода получения синильной кислоты.



Фиг. 23. Внешний вид установки по получению HCN каталитическим окислением смеси метана и аммиака (Лейна-Мерзебург, Германия).

Таким образом процесс образования синильной кислоты из смеси аммиака, метана и кислорода над катализатором при температуре около 1000° изображается Андрусовым следующей схемой:

$$NH_3 + O_2 \rightarrow \underset{\text{нитроксил}}{HNO} + H_2O$$

$$HNO + CH_4 \rightarrow \underset{\text{метиленимин}}{CH_2NH} + H_2O$$

$$CH_2NH + {}^1/_2O_2 \rightarrow HCN + H_2O$$
$$CH_4 + NH_3 + 1{}^1/_2O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O$$

Слабым местом этой схемы является то, что предположенные автором промежуточные продукты реакции — нитроксил и метиленимин — не только не выделены при данном процессе, но и вообще неизвестны как таковые.

Оценка метода. Описанный метод получения синильной кислоты по Андрусову путем окисления смеси метана (или метансодержащих

газов) и аммиака кислородом воздуха является одним из интересных способов в ряду контактно-каталитических процессов получения HCN как с точки зрения сырьевых возможностей, так и в отношении технологической организации производства, имеющего много общего с давно уже освоенным производством азотной кислоты из аммиака. Это находит свое отражение хотя бы в том, что способ этот реализован уже в промышленном масштабе в Германии [1]. (См. внешний вид такой установки на заводе в Лейна-Мерзебурге).

2. Получение HCN из окиси углерода и аммиака

Образование синильной кислоты из окиси углерода и аммиака при пропускании этих газов при высокой температуре над катализаторами было установлено уже давно [2].

Однако широкое изучение этих реакций под углом зрения практического использования их для промышленного получения синильной кислоты относится уже к последнему времени (начиная с 1922 г.). Наиболее подробно эти процессы изучались в течение ряда лет Бредигом с сотрудниками [3], почему этот метод получения HCN часто и называют «методом Бредига».

Принцип метода. Указанный способ получения HCN основан на том, что при пропускании смеси CO и NH_3 над катализаторами (главным образом, окислы некоторых металлов) в пределах температур 450—700° имеет место образование синильной кислоты по реакции

$$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O$$

Однако наряду с этой полезной реакцией указанный процесс сопровождается рядом нежелательных побочных реакций. По данным Бредига и сотрудников здесь одновременно протекают следующие конкурирующие между собой реакции:

1) $NH_3 + CO \rightarrow HCN + H_2O$ — 10095 *кал*
2) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + 9895$ *кал*
3) $HCN + CO_2 + H_2 \rightarrow 2CO + NH_3 + 200$ *кал*
4) $HCN + 2H_2O \rightarrow HCOOH + NH_3 \rightarrow CO_2 + H_2 + NH_3 + 77925$ *кал*
5) $2CO \rightarrow C + CO_2 + 41230$ *кал*
6) $H_2 + HCN \rightarrow NH_3 + C + 41430$ *кал*
7) $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$

Эти побочные процессы приводят, с одной стороны, к потере исходных продуктов — окиси углерода и аммиака, а с другой стороны,

---

[1] Butefisch, Ztschr. Elektrochem, angew. physik. Chem., *41*, 373 (1935).
[2] Kuhlmann, Annalen der Pharmacie, *38*, 62 (1841); Mactear, англ. пат. 5037 (1899); Jackson, Northal-Laurie, Proc. chem. Soc. London, *4*, 118 (1905).
[3] Bredig, Elöd, Ztschr. Elektrochem. *36*, 1003, 1007 (1930); *37*, 2 (1931); обширный перечень патентов, относящихся к этому способу получения HCN, можно найти в книге Ю. Шмидт, «Окись углерода, ее значение и применение в технической химии», русский перевод, изд. ОНТИ, стр. 243—246, 1936 г.

к разложению образовавшейся уже синильной кислоты. Поэтому весьма существенным является выбор соответствующего катализатора, направляющего реакцию, главным образом, в сторону образования синильной кислоты, а также подбор наиболее благоприятных условий процесса.

В качестве катализаторов этой реакции служат, главным образом, окислы различных металлов: алюминия, тория, урана, циркония, церия и др., а также карбиды некоторых металлов, например, карбиды титана и молибдена. В качестве носителя катализатора («трегера») предложены каолин, пемза и др. По данным некоторых патентов лучшие результаты получаются при работе с комбинированными катализаторами, например:

$$Al_2O_3 \text{ и } ThO_2,\ Al_2O_3 \text{ и } MgO,\ ThO_2 \text{ и } MgO$$

Процесс осуществляется при значительном избытке окиси углерода в контактируемой смеси. На 1 объем аммиака берется 5—10 объемов окиси углерода. Благоприятные результаты дает также разбавление реагирующей газовой смеси добавкой азота или водорода. Отрицательное действие оказывают углекислота и пары воды. Что же касается температурного режима, то он зависит, главным образом, от природы катализатора. Поэтому оптимальная температура процесса подбирается в соответствии с применяемым катализатором и, как уже указывалось ранее, находится в пределах 450—700°. Выход синильной кислоты, считая на аммиак, при однократном пропускании газовой смеси, по имеющимся данным, не превышает 30%.

Оценка метода. Описанный способ получения синильной кислоты имеет ряд серьезных недочетов, затрудняющих использование его в промышленном масштабе. К числу главнейших недостатков следует отнести:

а) сравнительно быстрое падение активности катализатора, вызываемое, повидимому, отложением на его поверхности углерода (см. «Побочные реакции»);

б) значительные потери окиси углерода и аммиака;

в) малая производительность аппаратуры в связи с необходимостью переработки больших объемов газа.

Несмотря на значительное количество патентов, предлагающих различные видоизменения процесса, направленные к устранению этих недочетов, все же последние, повидимому, преодолеть как следует пока еще не удалось. Этим и можно объяснить то обстоятельство, что этот способ до настоящего времени не пошел еще далее стадии опытных проверок. Способ весьма привлекателен с точки зрения доступности исходных материалов.

3. Получение HCN из NH_3 и CO через формамид

Другой путь каталитического получения синильной кислоты из окиси углерода и аммиака связан с промежуточным получением формамида и дальнейшим разложением последнего с образованием HCN:

$$CO + NH_3 \rightarrow HCONH_2 \rightarrow HCN + H_2O$$

Первые опыты в этом направлении относятся еще к 1894 г.[1] Впоследствии этот способ был более детально изучен и видоизменен[2]. Процесс осуществляется в две стадии. Вначале ведется получение формамида из окиси углерода и аммиака путем пропускания этих газов при температуре 100—120° над различными пористыми телами (древесный уголь, пемза, шамот; предложены также и другие катализаторы). Вторая стадия процесса, т. е. дегидратация формамида, ведется при более высокой температуре (350—450°) с применением других катализаторов (главным образом, различных металлов: Fe, Mn, Ni, Al, Cu и др.). Несмотря на обилие патентов, способ этот промышленного применения, повидимому, не получил.

11. ГАЛОИДЦИАНЫ

Общая характеристика. В ряду галоидцианов известны все четыре представителя этой группы: фторциан, хлорциан, бромциан и иодциан. Из числа этих веществ хлорциан и бромциан пытались использовать в качестве БХВ еще во время войны 1914—1918 гг., а именно: Франция — хлорциан в виде смеси его с $AsCl_3$ под названием «vitrite» в снарядах и ручных гранатах; Австрия — бромциан в виде смеси, состоявшей из BrCN 25%, бромацетона 25% и бензола 50%. Эти попытки, по данным германских авторов, особого успеха не имели и были оставлены[3].

По характеру физиологического действия хлорциан и бромциан весьма близки к синильной кислоте, но наряду с общетоксическим действием обладают еще резко выраженным раздражающим (слезоточивым) действием. Концентрации 0,006—0,008 *мг/л* вызывают уже раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей; непереносимая концентрация этих веществ составляет около 0,06 *мг/л*. О путях и формах возможного военно-химического использования этих веществ никаких определенных указаний в литературе не имеется, однако оба эти вещества неизменно числятся в списках БХВ, публикуемых различными авторами. По американским данным хлорциан находит себе применение в качестве окуривающего средства для борьбы с различного рода вредителями сельского хозяйства и для санитарной фумигации. Продукт производится, повидимому, в промышленном масштабе.

Хлорциан

Физические свойства[4]. Хлорциан представляет собой бесцветную, подвижную, низкокипящую жидкость с $t°$ кипения + 12,6° При охлаждении застывает в бесцветную кристаллическую массу

[1] Lambilly, Dubosc, герм. пат. 78573 (1894).

[2] Meyer, Orthner, B., *54*, 1705 (1921); B., *55*, 857 (1922); герм. пат. 390798 (1921); 485979 (1923); 510407 (1925); франц. пат. 553619 (1922); 657097 (1928) и др.

[3] U. Müller, Die chemische Waffe, 1933 г.

[4] В литературе можно встретить много физических констант для хлорциана иногда заметно расходящихся между собой. Приводимые нами константы в большей своей части даны по наиболее поздним определениям английских авторов Кука и Робинзона, Soc., 1001, 1935 г. Данные других авторов снабжены самостоятельными литературными ссылками.

с $t°$ плавления минус 6,5°. Приводим удельные веса жидкого хлорциана при различных температурах:

$t°$ C	—5,8	0,0	5,05	5,4	6,0	9,7	11,4
d	1,235	1,222	1,212	1,211	1,210	1,201	1,199

Для вычисления удельных весов хлорциана в интервале температур от его $t°$ плавления до $t°$ кипения предложена следующая формула:

$$d_t = 1{,}2223\ (1 - 0{,}001677\ t).$$

Упругость паров твердого хлорциана по данным Реньо[1] характеризуется следующими величинами:

$t°$ C	—11,45	—24,7	—30,65	—32,69
$p_{мм}$ Hg	250,67	101,71	60,7	58,6

Для вычисления упругости паров жидкого хлорциана предложены следующие логарифмические формулы:

$$\lg p = 7{,}80477 - \frac{1406{,}4}{T_{абс}} \quad \text{(Кук и Робинзон)},$$

$$\lg p = 7{,}840 \quad - \frac{1415{,}4}{T_{абс}} \quad \text{(Реньо)}.$$

Формула Кука и Робинзона дает близкое совпадение с экспериментально найденными этими авторами значениями упругости паров хлорциана, приводимыми ниже:

$t°$ C	0,0	+5,48	+7,75
$p_{мм}$ Hg	451,5	568,6	626,2

Упругость паров хлорциана при более высоких температурах:

$t°$ C	20	30	40	50	60	70	80
P в $ат$	1,32	1,88	2,62	3,58	4,80	6,33	8,22

Молекулярная теплота испарения при температуре кипения = =6358 *кал*; константа Троутона равна 22,26. Теплота образования ClCN из элементов отрицательная, т. е. хлорциан, подобно синильной кислоте, является соединением эндотермическим:

$$Q_{образ}\ ClCN_{жидк} = -27{,}0\ ккал;$$
$$Q_{образ}\ ClCN_{газ} = -35{,}3\ ккал.$$

[1] Regnault, Ann. Ch. Ph., *26*, 339 (1869).

Растворимость хлорциана в воде и в органических растворителях характеризуется следующими величинами:

в 100 $см^3$ воды при 15° растворяется около 7 *г* ClCN;
в 100 $см^3$ эфира при 15° растворяется около 16 *г* ClCN;
в 100 $см^3$ спирта при 15° растворяется около 40 *г* ClCN.

Растворы хлорциана в эфире и других инертных растворителях достаточно устойчивы и в стекле могут храниться продолжительное время. В спиртовой среде хлорциан быстро изменяется, так как вступает со спиртом во взаимодействие (см. «Химические свойства»).

Химические свойства. По химической природе хлорциан можно рассматривать как хлорангидрид циановой кислоты:

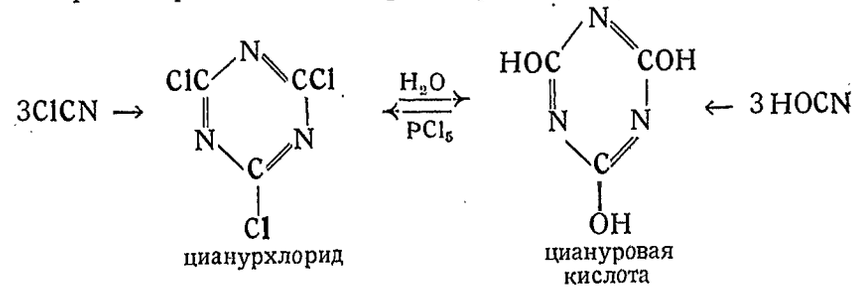
$$\underset{\text{циановая кислота}}{HO-C\equiv N}; \quad \underset{\text{хлорциан}}{Cl-C\equiv N}$$

Ввиду сходства, обнаруживаемого дицианом $(CN)_2$ со свободными галоидами, молекулу галоидциана можно рассматривать также построенной как бы из полумолекул галоида и дициана.

Генетическая связь между галоидцианами и циановой кислотой видна хотя бы из того, что при действии щелочей на галоидцианы образуются соли циановой кислоты (цианаты):

$$ClCN + 2NaOH \rightarrow NaOCN + NaCl + H_2O.$$

Равным образом, подобно самопроизвольной полимеризации циановой кислоты в цануровую, хлорциан под воздействием кислых конденсирующих агентов полимеризуется в цианурхлорид, который можно рассматривать как хлорангидрид цануровой кислоты:



Что же касается структуры галоидцианов и в частности хлорциана, то для них (как и для HCN) возможны две формулы строения:

$$Cl-C\equiv N \text{ и } Cl-N=C$$

Однако большинство авторов высказывается в пользу нормального (нитрильного) строения хлорциана [1].

Из числа многочисленных известных химических превращений хлорциана укажем следующие:

[1] Zappi [Bull. (4), *47*, 453, 537 и *49—50*, 397 (1931)] утверждает, что структура хлорциана отвечает изонитрильной форме, а иодциана — нитрильной; для бромциана, по мнению Цаппи, существует таутомерное равновесие обеих форм. Данные Цаппи представляются пока малоубедительными. Ср. Grignard, C. R., *158*, 457 (1913); Ann. chim. (9), *12*, 364 (1920).

1. Гидролиз хлорциана водой протекает весьма медленно. При этом в качестве конечных продуктов реакции образуются HCl и продукты распада и полимеризации циановой кислоты:

$$ClCN + H_2O \rightarrow HCl + HOCN$$

Водными щелочами хлорциан разлагается легко с образованием солей циановой и хлористоводородной кислот (см. выше). При действии водной соляной кислоты хлорциан разрушается, причем в качестве конечных продуктов получаются углекислота и хлористый аммоний (предполагается промежуточное образование $COClNH_2$):

$$Cl-C\equiv N \xrightarrow{H_2O} O=C\begin{matrix}Cl\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} CO_2 + NH_4Cl$$

2. Чистый хлорциан в стекле может храниться довольно долго без заметных признаков разложения. Однако под влиянием таких агентов, как вода, а в особенности, как свободные галоиды и галоидоводородные кислоты, довольно быстро наступает полимеризация хлорциана с образованием, главным образом, цианурхлорида $(ClCN)_3$— бесцветных кристаллов с $t°$ плавления 145° и $t°$ кипения 190°. Полимеризация хлорциана является сильно экзотермическим процессом и сопровождается выделением значительного количества тепла:

$$3ClCN_{газ} \rightarrow C_3N_3Cl_{3тверд} + 86{,}1\ ккал$$

Зарегистрированы отдельные случаи разрыва железных оболочек с хлорцианом. Эти случаи связаны, повидимому, с бурно протекающим экзотермическим процессом полимеризации. Следует отметить, что как самый процесс полимеризации хлорциана, так и приемы его стабилизации изучены крайне недостаточно. Имеются многочисленные указания, что добавка синильной кислоты (5—10% по весу) оказывает стабилизирующее действие и что хранимость такого продукта достаточно удовлетворительная (см. стабилизация HCN).

3. Чистый хлорциан при обычной температуре не оказывает заметного корродирующего действия на металлы: железо, свинец, алюминий. В присутствии воды и HCl действие становится более заметным. Менее подвержен коррозии свинец. При повышенной температуре хлорциан действует разрушающе на большинство обычных металлов, поэтому технический хлорциан в условиях комнатной температуры можно хранить и в железных оболочках, а, например, отгонку хлорциана при повышенной температуре следует уже производить в эмалированной или керамиковой аппаратуре. Хлорциан сильно действует на металлы даже на холоду.

4. При действии аммиака на хлорциан (в водной среде или в среде органического растворителя) образуются цианамид и хлористый аммоний [1]. Цианамид представляет собой бесцветные кристаллы с $t°$ плавления 40°, легко растворимые в воде и органических растворителях. Реакция эта может быть использована для разрушения (дегазации) хлорциана:

$$ClCN + 2NH_3 \rightarrow H_2NCN + NH_4Cl$$

[1] Cl öez, Canizzaro, C. R., *32*, 63; A., *78*, 229.

5. С первичными аминами хлорциан реагирует с образованием производных цианамида и гуанидина [1]:

$$CH_3NH_2 + ClCN \rightarrow CH_3NHCN + HCl$$
$$2CH_3NH_2 + ClCN \rightarrow (CH_3NH)_2C=NH + HCl$$

С третичными аминами образуются двузамещенные производные цианамида и галоидалкилы [2]:

$$(CH_3)_3N + ClCN \rightarrow (CH_3)_2NCN + CH_3Cl$$

6. С этиловым спиртом при стоянии происходит сложная реакция с образованием диэтилкарбоната $CO(OC_2H_5)_2$, этилового эфира карбаминовой кислоты $H_2NCOOC_2H_5$, хлористого этила и хлористого аммония.

7. При действии сероводорода, сернистой кислоты и иодистоводородной кислоты в водной среде хлорциан легко восстанавливается до HCN и HCl [3]:

$$ClCN + H_2S \rightarrow HCN + HCl + S$$
$$ClCN + 2HJ \rightarrow HCN + HCl + J_2$$
$$ClCN + SO_2 + 2H_2O \rightarrow HCN + HCl + H_2SO_4$$

8. При пропускании хлорциана через водный раствор сернистого калия в присутствии едкого калия образуются хлористый и роданистый калий. Образование KSCN устанавливается появлением красного окрашивания при добавлении к раствору хлорного железа [4]:

$$ClCN + K_2S \rightarrow KCl + KSCN.$$

Области применения хлорциана. О применении хлорциана в смеси с синильной кислотой для целей окуривания (санитарная и сельскохозяйственная фумигация) указывалось нами уже ранее. Некоторые количества хлорциана используются для изготовления дифенилгуанидина (ускоритель в резиновой промышленности) реакцией хлорциана с анилином:

$$2C_6H_5NH_2 + ClCN \rightarrow (C_6H_5NH)_2C=NH + HCl$$

В связи с известным интересом, проявляемым в последнее время промышленностью к использованию цианурхлорида (производство красителей и инициирующих взрывчатых веществ — производных цианурtриазида) [5], может оказаться целесообразным превращение хлорциана в цианурхлорид.

Способы получения хлорциана. В литературе отсутствуют подробные описания промышленных способов получения хлорциана; подобные способы изложены, главным образом, в многочисленных патентах. Различные видоизменения технических методов получения хлорциана сводятся в основном к следующим двум направлениям:

1) действие хлора на растворы щелочных цианидов:

$$NaCN + Cl_2 \rightarrow ClCN + NaCl$$

[1] Амер. пат. 1784442 (1930); C., I, 1827 (1931).
[2] Braun, B., *33*, 1438 (1900).
[3] Chattaway, Wadmore, Soc., *81*, 192, 195.
[4] Gutmann, B., *42*, 3626 (1909).
[5] В последние годы выдано множество патентов на использование цианурхлорида в этих направлениях.

2) непосредственное хлорирование синильной кислоты:

$$HCN + Cl_2 \rightarrow ClCN + HCl$$

Из методов получения хлорциана, основанных на хлорировании водных растворов щелочных цианидов, практическое применение получил способ, заключающийся в хлорировании цианистого натрия в присутствии сернокислого цинка [1].

Необходимость участия в процессе сернокислого цинка вызвана тем, что в отсутствии $ZnSO_4$ наряду с главной реакцией образования хлорциана может протекать нежелательная побочная реакция между получившимся уже хлорцианом и не прореагировавшим цианидом, ведущая к образованию полимера циана — аморфного парациана:

$$ClCN + NaCN \rightarrow NaCl + (CN)_2 \downarrow (CN)_x$$

Роль сернокислого цинка заключается в том, что он связывает цианистый натрий в виде двойной комплексной соли $Na_2[Zn(CN)_4]$, почти не реагирующей далее с готовым хлорцианом, но способной при хлорировании давать хлорциан:

$$4NaCN + ZnSO_4 \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + Na_2SO_4$$
$$Na_2[Zn(CN)_4] + 4Cl_2 \rightarrow 4ClCN + ZnCl_2 + 2NaCl$$

Хлорирование реакционной смеси ведется при хорошем охлаждении и перемешивании. Выход хлорциана — около 80% теории, считая на NaCN. Недостатком этого способа является необходимость добавочных операций регенерирования цинка, связанных к тому же с некоторыми потерями цинковой соли.

Многочисленные патенты рекомендуют различные приемы хлорирования растворов щелочных цианидов без добавки сернокислого цинка. Из этих способов заслуживают внимания те, которые рекомендуют осуществлять хлорирование с помощью гидрата хлора, причем таким образом, что раствор цианида постепенно добавляется к смеси, содержащей гидрат хлора. Этот прием исключает наличие постоянного избытка цианистого натрия в реакционной смеси, и этим самым предотвращается нежелательная побочная реакция между хлорцианом и NaCN. Такой способ вызывает некоторые опасения с точки зрения стабильности конечного продукта, так как он может содержать примесь не прореагировавшего хлора, вызывающего, как известно, полимеризацию хлорциана.

По данным патентов [2] процесс осуществляется следующим образом: в раствор 5 *кг* NaCl в 100 *л* воды пропускают при 0° 10 *кг* газообразного хлора; в эту смесь при охлаждении (температура не выше + 8°) постепенно прибавляют раствор 6,8 *кг* цианистого натрия в 25 *л* воды. Выход хлорциана — около 90% теории.

[1] Maugin, Ann. Chim. (9), *15*, 18 (1921); Held, Bull. (3), *17*, 287 (1897); Grignard, Ann. Chim. (9), *4*, 40 (1915).
[2] Австр. пат. 111558 (1927/28); франц. пат. 642548 (1929); С., I, 1148 (1929).

Некоторые патенты [1] рекомендуют вести хлорирование водных растворов цианистого натрия в присутствии инертных, не смешивающихся с водой растворителей (например, CCl_4). Это, повидимому, имеет целью удаление образующегося хлорциана из водной среды и предохранение его этим самым от дальнейшего действия цианида.

Судя по литературным данным, в последнее время отдается предпочтение способам получения хлорциана, основанным на непосредственном хлорировании синильной кислоты. Предложено, например, подвергать хлорированию при 0° двунормальный водный раствор HCN, слабо подкисленный соляной кислотой. Хлорирование не доводится до конца с таким расчетом, чтобы оставалось около 10—12% не прореагировавшей HCN.

Реакции хлорирования при получении хлорциана осуществляются в эмалированной или керамиковой аппаратуре. По окончании хлорирования продукт отгоняется при слабом нагревании реакционной смеси (до 50°). Пары хлорциана пропускают через колонки с мрамором и хлористым кальцием для удаления HCl и паров воды. Колонки необходимо обогревать теплой водой. При конденсации паров ClCN в рассольных холодильниках следует избегать переохлаждения ниже минус 5—6°, в противном случае будут образовываться пробки твердого хлорциана.

Технический продукт выпускается обычно с некоторым содержанием синильной кислоты (5—10%); не допускается примесь свободного хлора. В качестве тары для хлорциана, как и для HCN, служат стальные баллоны. Транспортирование в крупной таре (бочки, цистерны) не практикуется.

Бромциан

В обычных условиях бромциан представляет собой бесцветные кристаллы с $t°$ плавления + 52°. Вещество обладает большой упругостью пара и легко возгоняется уже при обычной температуре. Температура кипения при атмосферном давлении равна 61,6°. Для вычисления упругости пара бромциана при различных температурах предложена следующая логарифмическая формула [2]:

$$\lg p = 10{,}3282 - \frac{2457{,}5}{T_{абс}}.$$

Приводим данные по упругости пара бромциана для некоторых температур:

$t°$ С	—17,3	—15,0	0,0	15,0	25,0	35,0
$p_{мм}$ Hg	5,9	6,3	21,2	63,3	119,5	223,5

Бромциан мало растворим в воде; достаточно хорошо растворяется в органических растворителях (в эфире около 30%).

По своему химическому поведению аналогичен хлорциану. Под влиянием галоидов и галоидоводородных кислот бромциан полиме-

[1] Амер. пат. 1779984; С., I, 157 (1931).
[2] Baxter, Bezzenberger, Wilson, Am. Soc., *42*, 1386 (1920).

ризуется с образованием цианурбромида в виде бесцветного порошка с $t°$ плавления выше 300°, плохо растворимого в органических растворителях. Бромциан весьма энергично действует на металлы, корродируя их даже на холоду. Получается бромциан действием брома на водные растворы щелочных цианидов или синильной кислоты.

Иодциан

Твердое вещество с $t°$ плавления 146,5° (в запаянном капилляре). При атмосферном давлении возгоняется, не плавясь, при 143°; в воде почти нерастворим; в органических растворителях менее растворим, чем хлористый и бромистый аналоги. Пары иодциана обладают интенсивным раздражающим действием. Вещество это малоустойчиво и уже на холоду медленно разлагается с выделением иода. Получается действием иода на водные растворы синильной кислоты.

Фторциан

Получен сравнительно недавно [1] (1931 г.) при нагревании фтористого серебра с иодцианом. Вещество представляет собой бесцветный газ, сгущающийся при низких температурах в бесцветный порошок, возгоняющийся при атмосферном давлении, не переходя в жидкую фазу, при температуре минус 72°. Обладает резким запахом и действует на слизистые оболочки глаз. В воде почти нерастворим; не оказывает особого разъедающего действия на стекло. После хранения его в течение 1 недели в стеклянном сосуде стенки последнего оказались немного разъеденными (повидимому, вследствие некоторого разложения FCN под влиянием света).

Глава 5

ГРУППА ЛАКРИМАТОРОВ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Органическая химия имеет в своем арсенале значительное количество веществ, обладающих слезоточивым (лакриматорным) действием. Некоторые из этих веществ были использованы во время войны 1914—1918 гг. в качестве БХВ. Основным тактическим назначением веществ слезоточивого действия является известное затруднение боевых действий путем изнурения живой силы противника [2]. Общетоксическое действие веществ этого типа, как правило, незначительно.

Из числа веществ, нашедших себе известное применение в качестве БХВ слезоточивого действия в минувшей войне, упомянем следующие: хлористый бензил, бромистый бензил, бромистый ксилил (Германия — «Т»-Stoff), хлорацетон, бромацетон (Франция — «мартонит», состоявший из смеси хлорацетона и бромацетона), этиловый эфир иодуксусной кислоты (Англия), хлорпикрин (Англия, Франция, Америка, Россия) и др. Кроме того, уже к концу войны в качестве сильнейших лакриматоров были предложены хлорацетофенон (Америка) и бромбензилцианид.

[1] Vernon Ellis Cosslett, Ztschr. anorg. Chem., 75, 1931 г.

[2] Это относится в первую очередь к плохо снабженному защитными средствами и слабо натренированному в пользовании ими противнику.

Приводим сравнительную характеристику слезоточивого действия ряда веществ по данным Юлиуса Мейера [1].

Таблица 50

Наименование вещества	Порог раздражения $мг/м^3$	Непереносимая концентрация $мг/м^3$
Хлорацетофенон	0,3	4,5
Бромбензилцианид	0,3	30,0 [2]
Хлорпикрин	2,0	50,0
Бромацетон	1,0	10,0
Хлорацетон	18,0	100,0
Ксилилбромид	1,8	15,0
Бензилбромид	4,0	60,0
Бензилиодид	2,0	30,0
Этиловый эфир бромуксусной кислоты	10,0	40,0
Этиловый эфир иодуксусной кислоты	1,4	15,0

Приведенный выше весьма неполный перечень веществ слезоточивого действия показывает, что лакриматорный эффект присущ многим соединениям, принадлежащим к самым разнообразным классам органических соединений. До настоящего времени нет сколько-нибудь рациональной гипотезы, связывающей зависимость между лакриматорным действием и химической природой этих веществ. Очевидным, однако, является тот факт, что все эти соединения содержат галоид, в той или иной мере непрочно связанный с углеродными атомами вещества.

В результате отбора в настоящее время в качестве лакриматоров фигурируют преимущественно следующие вещества: хлорацетофенон, бромбензилцианид, ксилилбромид, хлорпикрин.

2. ХЛОРАЦЕТОФЕНОН

Характеристика как БХВ. Хлорацетофенон является одним из наиболее сильно действующих лакриматоров. Наименьшая слезоточивая концентрация составляет 0,3 $мг/м^3$, а непереносимая концентрация — 4,5 $мг/м^3$.

Хлорацетофенон относится к числу БХВ послевоенного периода. Это вещество, впервые полученное и исследованное Гребе еще в 1878 г.,

[1] J. Meyer, Grundlagen des Luftschutzes, 61—65, Leipzig (1935).

[2] По другим литературным данным непереносимая концентрация для бромбензилцианида близка к таковой для хлорацетофенона и колеблется в пределах 4—5 $мг/м^3$.

указавшим уже тогда на его сильное слезоточивое действие, было предложено американцами в качестве лакриматора уже к самому концу мировой войны и, следовательно, не получило настоящей боевой проверки.

Основным видом боевого применения хлорацетофенона является заражение атмосферы путем введения этого вещества в атмосферу в форме аэрозоля (дыма), так как в обычных условиях (в особенности в холодное время) летучесть хлорацетофенона недостаточна, чтобы создать необходимые концентрации его паров. Хлорацетофеноном снаряжаются ядовитодымные шашки, осколочно-химические снаряды, мины, авиабомбы.

К числу положительных качеств хлорацетофенона как БХВ следует отнести высокую термическую стойкость его; это вещество не разлагается от взрыва, не реагирует с обычными взрывчатыми веществами, поэтому может с ними смешиваться и сплавляться. Хлорацетофенон стоек в отношении влаги и кислорода воздуха; не действует на металлы и в надлежащих условиях может храниться продолжительное время. Все это ставит хлорацетофенон в первые ряды известных в настоящее время лакриматоров.

Общеядовитое действие хлорацетофенона незначительно. В высоких концентрациях и при продолжительном воздействии имеет место незначительное раздражение кожи.

Интересно отметить, что хлорацетофенон в концентрациях, достижимых в полевых условиях, практически не оказывает действия на глаза животных (лошади, собаки).

Хлорацетофенон, равно как и некоторые другие вещества раздражающего действия, в ряде капиталистических государств стал применяться для полицейских мероприятий против трудящегося населения (разгон демонстраций, восстаний, забастовщиков и т. п.) [1]. Показателем подобного «мирного» применения хлорацетофенона может служить то обстоятельство, что это вещество производится в промышленном масштабе и поступает в продажу по сравнительно невысокой цене [2].

Физические свойства хлорацетофенона. Хлорацетофенон в чистом виде представляет собой бесцветные кристаллы; из разбавленного спирта кристаллизуется в форме хорошо образованных ромбических пластинок.

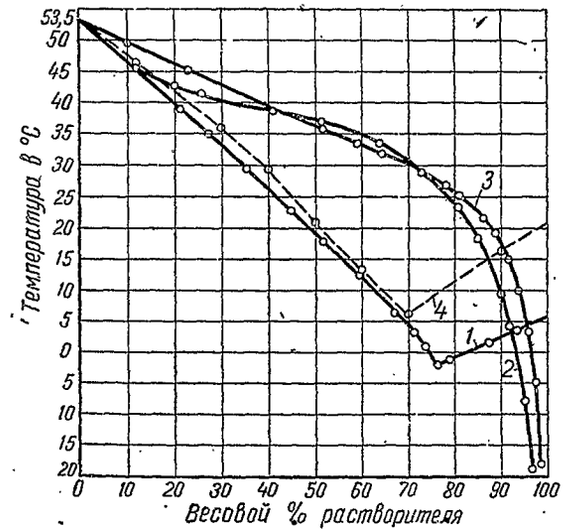
Температура плавления чистого вещества 58—59°.

Относительно температуры плавления хлорацетофенона в литературе приводятся различные данные, например: 41° [Graebe, B., *4*, 34 (1871)]; 55—59° [Stolzenberg, Chem. Fabrik, Hamburg (1930)]; 56° [Friedel, Crafts, Ann. Chim. (6), *7*, 449 (1884)]; 56° [Baker, Soc., 1148 (1932)]; 58,5° [Anon, Gasschutz und Luftschutz, *2*, 264 (1932)]; 58—59° [Clibbens, Nirenstein, Soc., *107*, 1491 (1915)]; 59° [Tutin, Soc., *97*, 2495 (1910)]; Hoogeveen [Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *50*, 669 (1931)], указывает, что при весьма тщательной кристаллизации ему не удавалось получать хлорацетофенона с $t°$ пл. выше 56,5°.

[1] George J. B. Fischer, Infantry Journal, январь, 1935.

[2] По справочнику цен американского рынка на продукты органической химической промышленности за 1936 г. хлорацетофенон поступает в продажу по цене 2 доллара за англофунт; см. журн. «Пром. орган. хим.», № 14, стр. 111 (1936).

Хлорацетофенон перегоняется при атмосферном давлении без разложения при 244—245°; температура кипения при уменьшенном давлении 113° при 18 *мм* [1].



Фиг. 24. Растворимость хлорацетофенона в бензоле (*1*), этиловом спирте (*2*), четыреххлористом углероде (*3*) и ацетофеноне (*4*).

Упругость паров [2] при 0° равна 0,0028 *мм* рт. ст.; 1 *м*³ воздуха при 0° насыщают 30 *мг* хлорацетофенона, а при 20°—105 *мг*. [3]

Хлорацетофенон почти нерастворим в воде (около 1 *г* в литре при комнатной температуре)[2]; хорошо растворяется в большинстве обычных органических растворителей; несколько труднее растворим в петролейном эфире.

Растворимость хлорацетофенона в некоторых растворителях при различных температурах, по определениям Киреева [4], приводится в нижеследующей табл. 51 и на фиг. 24.

Таблица 51

Хлорацетофенон—бензол		Хлорацетофенон—этиловый спирт		Хлорацетофенон—четыреххлористый углерод		Хлорацетофенон—ацетофенон	
$t°$	x	$t°$	x	$t°$	x	$t°$	x
53,5	100,0	53,5	100,0	53,5	100,0	53,5	100,0
39,4	78,0	38,8	58,3	39,3	59,3	35,9	70,0
23,3	54,0	23,2	18,8	25,0	17,5	29,0	60,0
6,5	32,3	3,8	7,4	3,5	3,2	20,5	50,0
0,9	25,4	— 8,0	3,7	— 5,0	2,0	13,1	41,5
—1,6	22,9	—18,9	2,5	—18,5	0,9	30,0	5,9

$t°$ — температура в °С.
x — количество растворенного хлорацетофенона в весовых процентах.

Химические свойства хлорацетофенона. По своей химической природе хлорацетофенон принадлежит к классу жирноароматических кетонов, являясь фенилметилкетоном, у которого один атом водорода

[1] Auwers, Jordan, B., *58*, 26 (1925).

[2] Stolzenberg, Chem. Fabrik, Hamburg (1930).

[3] Anon, Gasschutz und Luftschutz, *2*, 264 (1932).

[4] Киреев, Каплан, Васнева, Журн. физ. хим., *5*, 739 (1934); таблица цитирована не полностью.

при конечном углероде боковой цепи замещен на хлор (ω-хлорацетофенон):

$C_6H_5COCH_3$ — ацетофенон; $C_6H_5COCH_2Cl$ — ω-хлорацетофенон

Это вещество может быть названо также фенацилхлоридом:

$C_6H_5COCH_2-$ — фенацильный остаток; $C_6H_5COCH_2Cl$ — фенацилхлорид

Химические свойства ω-хлорацетофенона и обусловливаются наличием в молекуле подвижного галоида, способного замещаться на другие атомы или группы, а также наличием кетонной функции, проявляющейся в ряде реакций, свойственных кетонам. Кроме того, в некоторых реакциях хлорацетофенон ведет себя одновременно и как галоидалкил и как кетон, проявляя обе свои функции.

Реакции хлорацетофенона, обусловленные наличием подвижного галоида:

1) Гидролиз. Связь галоида с углеродом в хлорацетофеноне более прочна, нежели, например, у хлористого бензила или у галоидозамещенных кетонов жирного ряда. Это сказывается хотя бы в том, что вода на холоду и даже при повышенной температуре не оказывает на него заметного гидролизующего действия. Хлорацетофенон может даже перегоняться с водяным паром, не претерпевая при этом заметных изменений. Лишь при продолжительном нагревании с водой при высокой температуре (в запаянной трубке) имеет место отщепление хлора в виде HCl. Водные растворы едких щелочей и карбонатов на холоду также практически не оказывают гидролизующего действия. Отщепление галоида гораздо легче протекает в спиртовой среде. Так, при действии на хлорацетофенон спиртовых растворов щелочей при нагревании происходит почти количественное отщепление хлора в виде NaCl, причем главным продуктом реакции является бензоилкарбинол (ω-оксиацетофенон) — бесцветные кристаллы с $t°$ пл. 86°, $t°$ кип. 118—120° (при 11 *мм*):

$$C_6H_5COCH_2Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5COCH_2OH + NaCl$$

2) При взаимодействии хлорацетофенона (2 мол.) с сернистым натрием (1 мол.) в спиртовой или водно-спиртовой среде имеет место отщепление хлора, причем два фенацильных остатка связываются через серу с образованием дифенацилсульфида — бесцветные кристаллы с $t°$ пл. 74°, не обладающие никаким слезоточивым действием; практически нерастворимы в воде; хорошо растворяются в спирте, эфире, уксусной кислоте:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCH_2Cl \\ C_6H_5COCH_2Cl \end{matrix} + Na_2S \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5COCH_2 \\ C_6H_5COCH_2 \end{matrix}\!\!>\!S + 2NaCl$$

Ввиду того, что отщепление галоида в этих условиях происходит количественно, предложено использовать эту реакцию для количественного анализа хлорацетофенона на содержание хлора (титрование, по Фольгарду, образовавшегося NaCl) [1]. Спиртовыми и водно-спиртовыми растворами Na_2S можно также пользоваться для дегазации хлорацетофенона.

Интересно отметить, что при действии на хлорацетофенон спиртового раствора гидросульфида натрия (NaSH) вместо ожидаемого фенацилмеркаптана ($C_6H_5COCH_2SH$) главным продуктом реакции является дифенацилсульфид, причем реакция сопровождается выделением сероводорода. Можно предположить, что 2 мол. промежуточно образующегося фенацилмеркаптана выделяют сероводород с образованием дифенацилсульфида. Суммарно эта реакция может быть представлена следующей схемой:

$$2C_6H_5COCH_2Cl + 2NaSH \rightarrow (C_6H_5COCH_2)_2S + 2NaCl + H_2S$$

Фенацилмеркаптан удается получить действием на хлорацетофенон серноватистокислого натрия ($Na_2S_2O_3$) с последующим разложением кислотой образовавшегося ацетофенонтиосульфоновокислого натрия:

$$C_6H_5COCH_2Cl + Na_2S_2O_3 \rightarrow C_6H_5COCH_2S_2O_3Na + NaCl$$
$$C_6H_5COCH_2S_2O_3Na + HCl + H_2O \rightarrow C_6H_5COCH_2SH + NaCl + H_2SO_4$$

Фенацилмеркаптан представляет собой желтоватую сиропообразную жидкость, нерастворимую в воде, но легко растворимую в водных растворах щелочей. Вещество это не удается перегнать даже в вакууме; при попытках такой перегонки наступает разложение вещества (осмоление).

3) С роданистым калием или аммонием хлорацетофенон в спиртовой среде образует фенацилроданид [2] (в виде блестящих игольчатых кристаллов с $t°$ пл. 76—77°);

$$C_6H_5COCH_2Cl + KSCN \rightarrow C_6H_5COCH_2SCN + KCl$$

4) При действии иодистого калия в водно-спиртовой среде происходит реакция обмена с образованием ω-иодацетофенона [3] ($t°$ пл. 28—30°):

$$C_6H_5COCH_2Cl + KJ \rightarrow C_6H_5COCH_2J + KCl$$

5) При нагревании хлорацетофенона в спиртовой среде с фенолами или лучше с фенолятами натрия образуются соответствующие арилфенациловые эфиры [4] по общей реакции:

$$C_6H_5COCH_2Cl + NaOR \rightarrow C_6H_5COCH_2OR + NaCl$$

Ввиду того, что образующиеся продукты реакции являются, как правило, кристаллическими, легко подвергающимися очистке веществами, эта реакция может быть использована для идентификации различных фенолов и производных хлорацетофенона. Константы некоторых арилфенациловых эфиров приводим в табл. 52.

[1] Hoogeveen, Rec! Trav. Chim. Pay-Bas, *50*, 669 (1931).
[2] Gyckerhoff, B., *10*, 120 (1877).
[3] Paal, Stern, B., *32*, 532 (1899).
[4] Graebe, B., *4*, 35 (1871); Lellmann, Donner, B., *23*, 172 (1890).

Таблица 52

Название вещества	Формула	$t°$ пл. в °С
Фенилфенациловый эфир	$C_6H_5COCH_2OC_6H_5$	71
о-нитрофенилфенациловый эфир . .	$C_6H_5COCH_2OC_6H_4NO_2$	118
п-нитрофенилфенациловый эфир . .	$C_6H_5COCH_2OC_6H_4NO_2$	144
п-толилфенациловый эфир	$C_6H_5COCH_2OC_6H_4CH_3$	68
β-нафтилфенациловый эфир . . .	$C_6H_5COCH_2OC_{10}H_7$	144—146

6) Аналогичным образом протекает реакция с тиофенолятами или меркаптидами щелочных металлов с образованием смешанных тиоэфиров. Так, при действии спиртового раствора галоидацетофенона на охлажденный спиртовой раствор тиофенолята натрия образуется фенилфенацилсульфид [1] с $t°$ пл. 52—53° по реакции:

$$C_6H_5COCH_2Cl + NaSC_6H_5 \rightarrow C_6H_5COCH_2SC_6H_5 + NaCl$$

7) С натриевыми солями органических кислот хлорацетофенон (или лучше бромацетофенон) при нагревании в спиртовой среде образует сложные фенациловые эфиры [2] по общей реакции:

$$C_6H_5COCH_2Cl + NaOOCR \rightarrow C_6H_5COCH_2OOCR + NaCl$$

Ввиду того, что подобные сложные фенациловые эфиры обычно являются хорошо кристаллизующимися веществами, указанная реакция может быть использована для идентификации органических кислот. Приводим константы некоторых сложных фенациловых эфиров:

Таблица 53

Название вещества	$t°$ пл.	$t°$ кип.
Фенациловый эфир уксусной кислоты	44	270
» » миристиновой кислоты . . .	56	—
» » пальмитиновой кислоты . .	63	—
» » стеариновой кислоты . . .	69	—

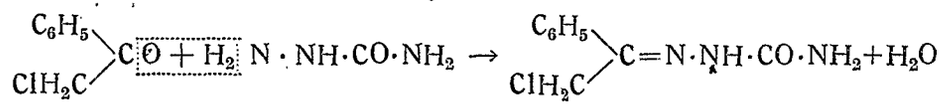
Реакции, обусловленные наличием кетонной функции;

1) Хлорацетофенон реагирует с гидроксиламином с образованием оксима:

$$C_6H_5COCH_2Cl + NH_2OH \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 - C - CH_2Cl \\ \| \\ HO - N \end{matrix} + H_2O$$

Это вещество (син-фенилхлорметилкетоксим) представляет собой бесцветные кристаллы с $t°$ пл. 88,5—89°. Его пары действуют раздражающе на глаза, а при попадании на кожу в твердом виде или в растворе вызывают устойчивое ощущение жжения [1].

2) Действием солянокислого семикарбазида в присутствии уксуснокислого натрия хлорацетофенон образует семикарбазон (в виде бесцветных труднорастворимых в спирте кристаллов с $t°$ пл. 156°) [2]:



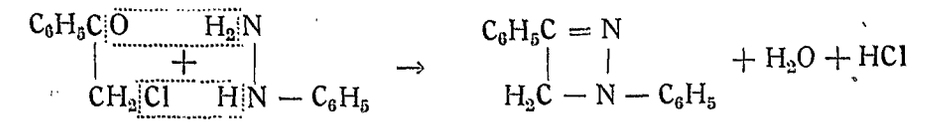
3) При действии окислительных реагентов ($KMnO_4$; CrO_2, гипохлориты в водных суспензиях) хлорацетофенон, подобно другим кетонам, сравнительно легко окисляется; при этом окисление протекает по месту карбонильной группы с образованием бензойной кислоты:

$$C_6H_5COCH_2Cl + 3O \rightarrow C_6H_5COOH + CO_2 + HCl$$

Этой реакцией часто пользуются для определения положения замещающих атомов или групп в бензольном ядре у производных хлорацетофенона или ацетофенона путем окисления этих соединений в соответствующие замещенные бензойные кислоты, у которых положение заместителей уже известно.

Кроме того, приведем еще следующие реакции хлорацетофенона.

При действии фенилгидразина на хлорацетофенон в спиртовой среде в присутствии уксуснокислого натрия образуется циклическое соединение 1,3-дифенил-1,2-диазоциклобутен, желтоватые кристаллы с $t°$ пл. 137° с разложением[3]. Эта реакция может служить примером одновременного проявления кетонной и галоидалкильной функций хлорацетофенона:



Хлорацетофенон и гексаметилентетрамин (уротропин) образуют в хлороформенном растворе солеобразный продукт присоединения в виде бесцветных кристаллов с $t°$ пл. 145° с разложением:

$$C_6H_5COCH_2Cl + N_4(CH_2)_6 \rightarrow C_6H_5COCH_2\,[N_4(CH_2)_6]\cdot Cl$$

Этот продукт присоединения действием концентрированной соляной кислоты и спирта может быть превращен в ω-аминоацетофенон [4]:

$$C_6H_5COCH_2[N_4(CH_2)_6]\cdot Cl + 12C_2H_5OH + 3HCl \rightarrow C_6H_5COCH_2NH_2\cdot HCl + 3NH_4Cl + 6CH_2(OC_2H_5)_2$$

[1] Tafel, Morris, B., *23*, 3474 (1890).
[2] Graebe, B., *4*, 35 (1871); Hann, Reid, Jamieson, Am. Soc., *52*, 819 (1930).

[1] Korten, Scholl, B., *34*, 1902 (1901).
[2] Knöpfer, M., *31*, 87 (1910).
[3] Hoogeveen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *50*, 669 (1931).
[4] Mannich, Hahn, B., *44*, 1542 (1911); ср. Delepine, C. r., *120*, 501 (1895). Delepine показал, что галоидные соединения с подвижным галоидом образуют с уротропином продукты присоединения, которые при дальнейшем расщеплении смесью концентрированной HCl и спирта образуют соответствующие амины. Таким образом был, например, получен бензиламин из хлористого бензила.

Получающийся при этом хлоргидрат ω-аминоацетофенона – кристаллы с $t°$ пл. 186—187°.

Интересное использование реакции хлорацетофенона с уротропином находим в патенте Исагулянца[1], приготовившего с удовлетворительным выходом фенилглиоксаль C_6H_5COCOH нагреванием хлорацетофенона и уротропина в водном спирте. Химизм этого процесса не совсем ясен.

Хлорацетофенон реагирует с пиридином, образуя фенацилпиридиниум-хлорид $[C_6H_5COCH_2NC_5H_5] \cdot Cl$; это соединение кристаллизуется из спирта в виде бесцветных кристаллов с 1 мол. H_2O; $t°$ пл. 109—110° [2].

С фенилдиазогидратом хлорацетофенон образует соединение $C_6H_5COCCl : N \cdot NHC_6H_5$ в виде желтоватых кристаллов с $t°$ пл. 136—137° [3]:

$$C_6H_5COCH_2Cl + HON : NC_6H_5 \rightarrow C_6H_5COCCl : N \cdot NHCC_6H_5 + H_2O$$

Реакция эта осуществляется следующим образом: к раствору диазогидрата, приготовленному обработкой уксуснокислым натрием раствора хлористого фенилдиазония, прибавляют хлорацетофенон, при этом выпадает осадок указанного выше соединения.

При перегонке смеси хлорацетофенона и пятихлористого фосфора при 225—230° образуется α-β-дихлорстирол $C_6H_5CCl = CHCl$ — бесцветная жидкость с приятным запахом, $t°$ кип. 221° [4].

В отличие от других соединений, содержащих карбонильную группу, хлорацетофенон не образует соединения с бисульфитом натрия [5].

3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРАЦЕТОФЕНОНА

Для получения хлорацетофенона могут быть использованы следующие два основных метода:

1) Взаимодействие бензола и хлорацетилхлорида в присутствии безводного хлористого алюминия по реакции Фриделя и Крафтса:

$$C_6H_6 + ClCH_2COCl \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5COCH_2Cl + HCl$$

По этому способу хлорацетофенон был приготовлен с достаточно хорошими выходами самими авторами этого классического метода получения кетонов еще в 1884 г. [6] и впоследствии готовился в промышленном масштабе в Америке.

2) Хлорирование ацетофенона в боковой цепи:

$$C_6H_5COCH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5COCH_2Cl + HCl$$

Этим способом хлорацетофенон был получен еще в 1871 г. Гребе [7]. Поскольку необходимый для этого ацетофенон является сравнительно

[1] Советский патент 46918 (31/V 1936); C., II, 3847 (1936).
[2] Babcock, Nakamura, Fuson, Am. Soc., *54*, 4407 (1932).
[3] Favrel, Bull. (5), *7*, 981 (1934).
[4] Dyckerhoff, B., *10*, 531 (1877).
[5] Gautier, Ann. Ch. (6), *14*, 337 (1888).
[6] Friedel, Crafts, Ann. Chim. (6), *1*, 507 (1884).
[7] Graebe, B., *4*, 35 (1871).

доступным техническим продуктом, этот путь также может быть использован для получения хлорацетофенона в технике. В этом случае основным моментом технологического процесса является получение самого исходного ацетофенона.

Хлорацетофенон был приготовлен также по известной общей реакции Ниренштейна[1], заключающейся в действии диазометана на хлорангидриды кислот и приводящей к образованию хлоркетонов:

$$R — COCl + CH_2N_2 \rightarrow R — COCH_2Cl + N_2$$

Многочисленные исследования [2] этой реакции показали,[3] что она протекает в две фазы. Вначале диазометан реагирует с хлорангидридом кислоты с образованием диазокетона, который далее разлагается выделяющимся хлористым водородом, образуя хлоркетон:

$$C_6H_5COCl + CH_2N_2 \rightarrow C_6H_5COCHN_2 + HCl$$
$$C_6H_5COCHN_2 + HCl \rightarrow C_6H_5COCH_2Cl + N_2$$

Неудовлетворительные выходы хлоркетона, получавшиеся при первоначальном осуществлении этой реакции, объясняются тем, что выделяющийся в первой стадии процесса HCl расходуется не только на образование хлоркетона из диазокетона, но и на разложение самого диазометана по реакции:

$$CH_2N_2 + HCl \rightarrow CH_3Cl + N_2$$

В результате в реакционной смеси наряду с хлоркетоном оставалось значительное количество диазокетона и не прореагировавшего хлорангидрида кислоты.

Арндт и Аменде[3] видоизменили эту реакцию таким образом, что они действовали в среде абсолютного эфира 2 мол. диазометана на 1 мол. бензоилхлорида, ведя реакцию в присутствии постоянного избытка диазометана (бензоилхлорид постепенно прибавлялся к раствору диазометана). При этом получается почти исключительно диазокетон, так как выделяющийся HCl разлагает в первую очередь избыток диазометана. Полученный таким образом диазокетон разлагается затем дополнительной обработкой реакционной смеси хлористым водородом. В этих условиях выход хлорацетофенона и других хлоркетонов почти количественный.

Само собою разумеется, что этот метод получения хлорацетофенона представляет лишь теоретический интерес, поскольку малодоступность диазометана и трудность работы с ним в производственных условиях исключают возможность применения подобного способа в промышленности. Следует, однако, отметить, что этот прием оказался исключительно удобным для получения некоторых хлоркетонов, приготовление которых другими методами было бы весьма затруднительным.

Механизм реакции получения кетонов по Фриделю и Крафтсу

Воспользуемся ли мы методом непосредственного получения хлорацетофенона из хлорацетилхлорида и бензола, или будем готовить его хлорированием ацетофенона, мы в обоих случаях сталкиваемся с процессом, широко известным под названием реакции Фриделя и Крафтса. Поэтому раньше, чем перейти к изложению практических приемов получения ацетофенона и хлорацетофенона, необходимо предварительно разобрать химизм этой реакции и условия ее осуществления.

Эти реакции, открытые Фриделем и Крафтсом [4] еще в 1877 г. и развитые впоследствии рядом исследователей, получили чрезвычайно широкое распространение в синтетической органической химии не

[1] Nierenstein, Soc., 1491 (1915).
[2] Bradley, Soc., 122, 130, 1310, 2904, (1928); Am. Soc., *52*, 1558 (1930).
[3] Arndt, Amende, B. *61*, 1122 (1928).
[4] Friedel Crafts, Bull., 2, *29*, 2 (1877).

только для препаративного, но и промышленного изготовления некоторых важных продуктов, например: алкилбензолов (находящих себе применение в качестве ценного моторного топлива), ацетофенона, бензофенона, синтетического антрахинона (из фталевого ангидрида и бензола через *о*-бензоилбензойную кислоту) и многих других веществ.

Безводный хлористый алюминий, применяющийся в качестве катализатора при синтезах Фриделя и Крафтса, в последние годы приобретает все возрастающее значение вспомогательного средства в целом ряде процессов [1]. Достаточно указать на крекинг нефти, при котором каталитическое действие $AlCl_3$ приводит к увеличению выходов ценных продуктов крекинга, а также к возможности значительного снижения температуры процесса.

Несмотря на то, что реакция Фриделя и Крафтса известна уже около 60 лет и все это время весьма интенсивно разрабатывалась, до настоящего времени нет еще единого взгляда, удовлетворительно объясняющего течение этого процесса.

Как известно, синтезы Фриделя и Крафтса, протекающие в присутствии $AlCl_3$, имеют два основных направления:

1) Синтез гомологов бензола из ароматических углеводородов и галоидалкилов по схеме:

$$C_6H_6 + RCl \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5R + HCl$$

2) Синтез кетонов взаимодействием хлорангидридов или ангидридов кислот и ароматических углеводородов:

$$C_6H_6 + RCOCl \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5COR + HCl$$

Эти два направления отличаются друг от друга тем, что в реакциях первого типа хлористый алюминий участвует действительно каталитически, т. е. сравнительно небольшие количества катализатора превращают значительные количества реагирующих веществ (ароматического углеводорода и галоидалкила) в гомологи бензола. При синтезе же кетонов (2-й тип реакции) хлористый алюминий расходуется в эквимолекулярных количествах. Это обстоятельство находит себе объяснение в следующем: обе эти реакции протекают с образованием промежуточных комплексных соединений хлористого алюминия с реагирующими компонентами (см. ниже) типа:

I. $C_6H_6 \cdot AlCl_3 \cdot RCl$
II. $C_6H_6 \cdot AlCl_3 \cdot RCOCl$

(Структура и характер подобных комплексов не установлены).

Но в то время как лабильный комплекс I легко разлагается с выделением HCl, образуя при этом алкилбензол и освобождая $AlCl_3$, который вновь вступает в процесс, комплекс II, также легко отщепляющий HCl, образует, однако, новое молекулярное соединение получившегося кетона и $AlCl_3$ типа $C_6H_5COR \cdot AlCl_3$. Это двойное соединение

[1] См. книгу Г. Крецлейн «Хлористый алюминий в органической химии», русский перевод, изд. ОНТИ (1935).

оказывается достаточно прочным и связывает таким образом участвующий в реакции $AlCl_3$ в стехиометрических количествах. Разложение комплекса осуществляется лишь при дальнейшей обработке реакционной массы водой, причем получается кетон, а освободившийся $AlCl_3$ превращается в гидрат окиси или основную соль алюминия.

Как уже было указано выше, механизм реакций Фриделя и Крафтса нельзя еще признать окончательно установленным. Это особенно относится к реакциям синтеза гомологов бензола, при которых разыгрываются весьма сложные процессы, протекающие одновременно в различных направлениях.

Наряду со вступлением алкильных остатков в молекулу ароматического углеводорода здесь имеют место расщепление и перегруппировка образовавшихся гомологов бензола. Схема подобных превращений была показана еще Аншютцем [1].

Характер настоящей книги не позволяет дать хотя бы беглый обзор многочисленных исследований, посвященных изучению механизма этих реакций, тем более, что многие предположения часто противоречат друг другу и не дают отчетливого ответа на вопрос. Мы остановимся поэтому лишь на некоторых объяснениях, касающихся главным образом реакций синтеза кетонов.

Перье [2] предложил следующую схему этой реакции:

I. $RCOCl + AlCl_3 \rightarrow RCOCl \cdot AlCl_3$.
II. $RCOCl \cdot AlCl_3 + C_6H_6 \rightarrow RCOC_6H_5 \cdot AlCl_3 + HCl$
III. $RCOC_6H_5 \cdot AlCl_3 + nH_2O \rightarrow RCOC_6H_5 + AlCl_3 + nH_2O$

По этой схеме первой стадией процесса является образование комплексного соединения $AlCl_3$ и хлорангидрида кислоты. Это соединение реагирует далее с ароматическим углеводородом с отщеплением элементов HCl и образованием нового двойного соединения получившегося кетона и $AlCl_3$. Наконец, действием воды этот последний комплекс разлагается с выделением свободного кетона. Приведенная схема процесса находит себе известное подтверждение в том факте, что подобные молекулярные соединения с некоторыми хлорангидридами кислот и кетонами удалось изолировать как таковые и исследовать. Кроме того, было показано, например, что выделенное в чистом виде двойное соединение типа $RCOCl \cdot AlCl_3$ способно вступать далее в реакцию с ароматическим углеводородом, причем выделяется HCl и образуется комплекс соответствующего кетона и $AlCl_3$.

Безекен[3], подтвердивший данные Перье относительно образования приведенных выше двойных соединений, указывает, однако, что это не имеет ничего общего с каталитическим действием $AlCl_3$, а, напротив, является даже своего рода отравлением катализатора. По мнению Безекена, роль $AlCl_3$ состоит в том, что он активирует молекулы реагирующих веществ, вызывая в них известные деформации.

[1] Anschütz, B., *17*, 2816 (1884); B., *18*, 657, 681 (1885).
[2] Perrier, C. r., *116*, 1298 (1893); B. *33*, 815 (1900).
[3] Boeseken, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *19*, 19 (1900); *20*, 102 (1901); *45*, 458 (1926).

К этой же точке зрения в известной мере примыкают мнения Неницеску [1], Хопфа [2] и Шаршмидта [3], считающих, что сущность синтезов Фриделя и Крафтса состоит в том, что под влиянием $AlCl_3$ происходит «разрыхление» связей атома галоида у хлорангидрида кислоты или галоидалкила и водородного атома у углеводорода. Это приводит, по Неницеску, к непосредственной реакции обмена, а по мнению Хопфа и Шаршмидта, активизированные таким образом молекулы вступают затем с хлористым алюминием в неустойчивое тройное соединение, разложение которого и приводит к конечному продукту синтеза.

На промежуточном образовании тройного комплекса, состоящего из всех трех реагирующих компонентов, построено также объяснение механизма реакции Фриделя и Крафтса, предложенное Вертипорохом с сотрудниками [4] и основанное на достаточно убедительном экспериментальном материале. Измеряя электропроводности растворов $AlCl_3$ и $AlBr_3$ в отдельных компонентах, участвующих в реакциях Фриделя и Крафтса (ароматический углеводород, галоидалкил или галоидангидрид кислоты), а также при их совместном присутствии, Вертипорох установил следующее:

а) Растворы $AlCl_3$ в хлористом этиле проводят ток, причем при стоянии таких растворов электропроводность постепенно возрастает, но затем последняя остается постоянной даже при дальнейшем разбавлении раствора. Аналогичные явления показывают также растворы $AlCl_3$ в галоидангидридах кислот, например, в ацетилхлориде и бензоилхлориде. Это говорит о том, что галоидалкилы и галоидангидриды кислот образуют с $AlCl_3$ ионизируемые комплексы.

б) Хлористый алюминий весьма мало растворим в бензоле, и такие растворы почти не проводят электрического тока. В равной мере растворы $AlBr_3$ в бензоле (растворимость $AlBr_3$ в бензоле значительно выше таковой для $AlCl_3$) также не показывают какого-либо увеличения электропроводности. Эти факты показывают, что в реакциях Фриделя и Крафтса не имеет места образование каких-либо проводящих ток комплексных соединений бензола и $AlCl_3$ [5].

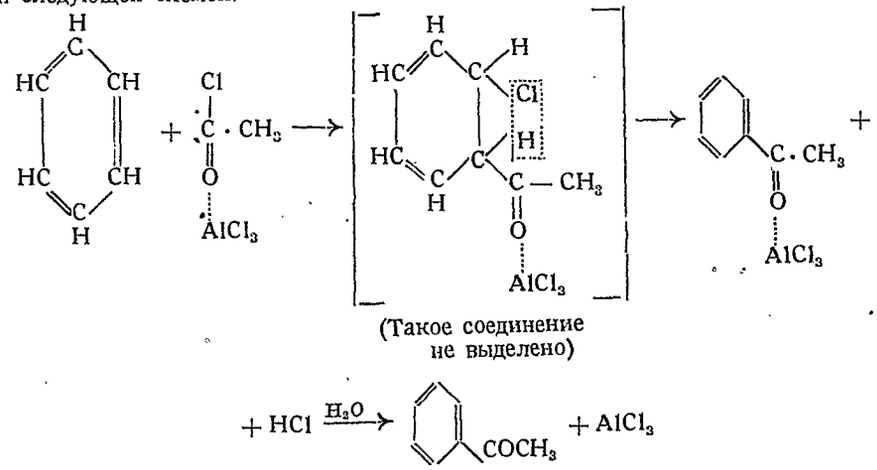
в) Прибавление бензола к растворам $AlCl_3$ или $AlBr_3$ в соответствующих галоидалкилах или галоидангидридах кислот приводит к резкому увеличению электропроводности (для системы C_6H_6, C_2H_5Cl, $AlCl_3$ через 20 час. электропроводность возрастает в 108 раз против первоначальной, для системы C_2H_5Cl, $AlCl_3$). При этом происходит выделение HCl, что сопровождается осветлением ранее темноокрашенной реакционной смеси.

Эти экспериментальные данные привели Вертипороха с сотрудниками к выводу, что сущность процессов, протекающих при реакциях Фриделя и Крафтса, заключается в том, что вначале из псевдосоли алюминия и RCl образуется сольват, в который затем внедряется ароматический углеводород; при этом все компоненты соединяются в одну общую комплексную молекулу, что является первым условием возможности протекания процесса. Второй фактор, обусловливающий реакцию, заключается в ослаблении в комплексной молекуле связи между галоидом и алкильным или ацильным остатком и между водородом и арильным остатком, что можно рассматривать как первую ступень к диссоциации («Prädissoziation»); наконец, следует выделение галоидводорода и стабилизация системы.

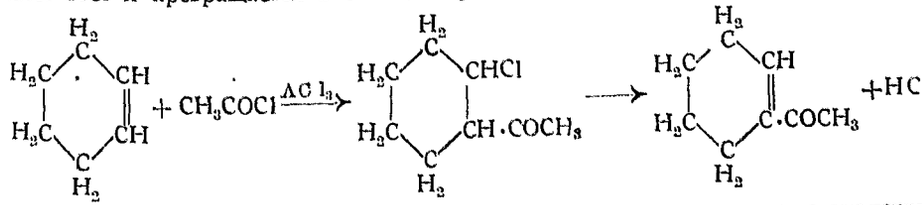
Следует остановиться также на объяснении механизма реакции Фриделя и Крафтса, предложенном Виландом [6], по мнению которого первой фазой этой реакции является присоединение элементов хлорангидрида кислоты по месту двойной связи бензольного кольца с последующим отщеплением HCl и образованием кетона. Такое объяснение вытекает из воззрений Виланда на характер реакций замещения в ароматическом ряду как на процессы, идущие через промежуточную стадию присоединения.

[1] Nenitzescu, A., *491*, 189, 210 (1931).
[2] Hopf, B., *64*, 2739 (1931); *65*, 482 (1932).
[3] Schaarschmidt, Ztschr. ang. Chem., *37*, 286, 802 (1924).
[4] Wohl, Wertyporoch, B., *64*, 1357 (1931); Wertyporoch, Firla, A., *500*, 287 (1933); Wertyporoch, Altman, Z. phys. Chem., A., *168*, 1 (1934); Wertyporoch, Bruno, ibid., A., *168*, 31 (1934); Wertyporoch, Silber, ibid., *168*, 124 (1934).
[5] Следует отметить, что некоторые авторы строят свои объяснения механизма реакции Фриделя и Крафтса как раз на промежуточном образовании комплекса $C_6H_6 \cdot AlCl_3$. Ср. Prins, Chem. Weekblad., *24*, 614 (1927); Dougherty, Am. Soc., *51*, 576 (1929).
[6] Wieland, Bettag, B., *55*, 2246 (1922).

С этой точки зрения механизм образования ацетофенона может быть представлен следующей схемой:



В ароматическом ряду таких промежуточных продуктов присоединения выделить не удалось. Однако в ряду олефинов и циклоолефинов образование такого рода промежуточных соединений установлено с достаточной вероятностью. Так, в результате действия при низких температурах ацетилхлорида на циклогексен в присутствии $AlCl_3$ был выделен продукт присоединения, который при дальнейшем повышении температуры в сероуглеродной среде и в присутствии $AlCl_3$ отщепляет HCl и превращается в соответствующий ненасыщенный кетон:



По мнению Виланда, и в ароматическом ряду реакция протекает по аналогичной схеме, с той лишь разницей, что здесь не удается обнаружить образования промежуточных продуктов присоединения, так как последние весьма непрочны и стремятся восстановить нарушенный характер более устойчивой ароматической системы.

До последнего времени считали, что реакция получения кетонов по Фриделю и Крафтсу ограничена ароматическими углеводородами или олефинами и циклоолефинами и что реакция эта не применима к парафинам и циклопарафинам. Однако, начиная с 1931 г., появился ряд работ, показавших, что реакция Фриделя и Крафтса может быть распространена и на эти последние классы углеводородов [1]. Так, при взаимодействии ацетилхлорида с *n*-пентаном или циклогексаном в присутствии $AlCl_3$ выделены соответствующие кетоны [2].

[1] Hopff, B., *64*, 2739 (1931), B. *65*, 432 (1932); Nenitzescu, A., *491*, 189, 210 (1932); B., *65*, 1445 (1932); Зелинский и Тарасова, B., *65*, 1249 (1932).
[2] В результате реакции *n*-пентана с ацетилхлоридом образуется 2-ацетилпентан $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot CH_3$. Реакция с циклогексаном протекает более сложно, причем имеет место изомеризация цикла и вместо ожидаемого циклогексил-метилкетона образуется метилциклопентил-метилкетон (подробнее см. оригинальные работы).

Указанные исследования в известной мере противоречат взглядам Виланда на механизм синтезов Фриделя и Крафтса как на реакцию присоединения с последующим отщеплением, ибо в случае алифатических и гидроароматических углеводородов отсутствуют двойные связи, по месту которых может итти присоединение.

Резюмируя кратко изложенные выше объяснения механизма реакции Фриделя и Крафтса, следует еще раз подчеркнуть, что имеющиеся данные не дают еще окончательного ответа на этот вопрос. Однако точка зрения, основанная на работах Вертипороха и сотрудников с учетом реально выделенных промежуточных продуктов (Перье, Безекен и др.), представляется нам лучше других объясняющей механизм этих интересных процессов.

Реакция получения кетонов по Фриделю и Крафтсу, исходя из ангидридов кислот

В описанных выше реакциях для синтеза кетонов пользовались хлорангидридами кислот. Известно, однако, что эти реакции с успехом протекают и с ангидридами кислот. В частности, ацетофенон хорошо получается из бензола и уксусного ангидрида в присутствии $AlCl_3$. В отличие от реакции с ацетилхлоридом в этом случае требуется 2 мол. $AlCl_3$ на 1 мол. ангидрида. Реакция эта обычно изображалась следующей схемой:

$$C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$$

Из данной схемы следует, что для образования кетона используется лишь одна ацетильная группа уксусного ангидрида, другой же ацетильный остаток расходуется на образование уксусной кислоты. Это совпадает с практически получаемыми при этой реакции выходами ацетофенона, которого при указанном соотношении уксусного ангидрида и $AlCl_3$ образуется около 80% теории, считая на использование одной ацетильной группы уксусного ангидрида.

Указанная схема ни в какой мере не отражает сущности происходящих при этой реакции процессов; это следует хотя бы из того, что получение кетона из бензола и уксусного ангидрида в присутствии $AlCl_3$, как известно, сопровождается обильным выделением HCl, каковой факт не находит объяснения в этой схеме. В равной мере схема эта не указывает, почему в этом случае расходуется удвоенное количество $AlCl_3$.

Исчерпывающее объяснение этой реакции мы находим в недавно опубликованном исследовании американского химика Гроггинса [1], много работавшего в области практического использования реакции Фриделя и Крафтса. Новая схема процесса, предложенная Гроггинсом, основана на некоторых экспериментально установленных им фактах, которые, кстати, представляют и значительный практический интерес.

Гроггинсом было установлено следующее:

а) При взаимодействии уксусного ангидрида (1 мол.) и хлористого алюминия (1 мол.) имеет место образование ацетилхлорида [2] с выходом около 70% теории, считая на одну ацетильную группу уксусного ангидрида.

[1] Groggins, Nagel, Ind. Eng. Chem., *26*, 1313 (1934); Groggins, Nagel, Stuton, Ind. Eng. Chem., *26*, 1317 (1934).

[2] Следует отметить, что образование ацетилхлорида при действии $AlCl_3$ на уксусный ангидрид наблюдал еще в 1879 г. русский химик А. Адриановский; см. Журн. РФХО, *77*, 116 (1879).

б) Остаток после отгонки образовавшегося при этой реакции ацетилхлорида, представляющий собой, по мнению Гроггинса, смешанную алюминиевую соль уксусной и хлористоводородной кислот, способен далее вступать в реакцию Фриделя и Крафтса с бензолом, с образованием ацетофенона при добавлении еще 1 мол. $AlCl_3$.

в) При осуществлении реакции между уксусным ангидридом и бензолом в присутствии не менее 3 мол. $AlCl_3$ на 1 мол. ангидрида происходит более полное использование уксусного ангидрида, причем выход ацетофенона достигает 80% теории, считая на использование обеих ацетильных групп.

Эти данные позволили Гроггинсу предложить следующую схему процесса:

I. Уксусный ангидрид реагирует с 1 мол. $AlCl_3$ с образованием ацетилхлорида и смешанной алюминиевой соли уксусной и хлористоводородной кислот:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + AlCl_3 \longrightarrow CH_3COCl + CH_3COOAlCl_2$$

II. Полученный хлорангидрид кислоты с другой молекулой $AlCl_3$ образует «активный комплекс» ацетилхлорида и хлористого алюминия:

$$CH_3COCl + AlCl_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3COCl \\ | \\ AlCl_3 \end{matrix}$$

III. Смешанная алюминиевая соль уксусной и хлористоводородной кислот, образовавшаяся по реакции (I), при действии еще одной молекулы $AlCl_3$ также превращается в указанный «активный комплекс» ацетилхлорида и $AlCl_3$:

$$CH_3COOAlCl_2 + AlCl_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3COCl \\ | \\ AlCl_3 \end{matrix} + AlOCl.$$

Суммарно реакция может быть, следовательно, выражена следующей схемой:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + 3AlCl_3 \longrightarrow \begin{matrix} 2CH_3COCl \\ | \\ AlCl_3 \end{matrix} + AlOCl$$

IV. Образовавшийся по реакциям (II) и (III) «активный комплекс» ацетилхлорида и $AlCl_3$ вступает далее в реакцию с бензолом по обычному типу синтеза кетонов по Фриделю и Крафтсу с хлорангидридами кислот:

$$C_6H_6 + \begin{matrix} CH_3COCl \\ | \\ AlCl_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5COCH_3 \\ | \\ AlCl_3 \end{matrix} + HCl$$

Эта схема процесса удовлетворительно объясняет ряд неясных ранее вопросов, например, вопрос о происхождении выделяющегося при реакции хлористого водорода, или почему при работе с уксусным ангидридом требуется не менее 2 мол. $AlCl_3$ на 1 мол. ангидрида и почему, наконец, при таком соотношении используется лишь одна ацетильная группа, а в случае применения 3 мол. $AlCl_3$ удается полностью использовать обе ацетильные группы уксусного ангидрида.

Практический интерес предложенного Гроггинсом видоизменения процесса приготовления ацетофенона из бензола и уксусного ангидрида в присутствии не менее 3 мол. $AlCl_3$ заключается в том, что в конечном счете в этих условиях на единицу готового продукта расходуется меньше и уксусного ангидрида и хлористого алюминия. Это становится особенно наглядным, если эти процессы изобразить следующими суммарными стехиометрическими уравнениями:

$$(CH_3CO)_2O + 2C_6H_6 + 3AlCl_3 \longrightarrow 2C_6H_5COCH_3 + \ldots$$

По Гроггинсу при соотношении: 3 мол. $AlCl_3$ на 1 мол. $(CH_3CO)_2O$.

$$2(CH_3CO)_2O + 2C_6H_6 + 4AlCl_3 \longrightarrow 2C_6H_5COCH_3 + \ldots$$

По старому способу при соотношении: 2 мол. $AlCl_3$ на 1 мол. $(CH_3CO)_2O$.

Сравнение существующих цен на уксусный ангидрид и безводный хлористый алюминий также говорит в пользу способа, предложенного Гроггинсом.

Гроггинс показал также, что и сама уксусная кислота (безводная) при наличии не менее 2 мол. $AlCl_3$ способна вступать в реакцию Фриделя и Крафтса с ароматическими углеводородами, образуя кетоны [1].

Предложена следующая схема этой реакции:

$$CH_3COOH + AlCl_3 \rightarrow CH_3COOAlCl_2 + HCl$$
$$CH_3COOAlCl_2 + AlCl_3 \rightarrow CH_3COCl \cdot AlCl_3 + AlOCl$$

и далее по обычной схеме. Этим путем из бензола и ледяной уксусной кислоты в присутствии 3 мол. $AlCl_3$ был получен ацетофенон с выходом 64% теории, считая на уксусную кислоту.

Условия проведения реакции синтеза кетонов по Фриделю и Крафтсу

Исходные материалы. Из сказанного ранее очевидно, что для получения ацетофенона или хлорацетофенона по Фриделю и Крафтсу одним из исходных продуктов является бензол. В качестве другого компонента могут служить ацетилхлорид или уксусный ангидрид при получении ацетофенона и хлорацетилхлорид — при приготовлении хлорацетофенона.

[1] Groggins, Nagel, Stuton, Ind. Eng. Chem., *26*, 1317 (1934).

Одним из основных условий успешного проведения этого процесса является насколько возможно абсолютная сухость исходных реагентов и аппаратуры, поскольку влага, как известно, оказывает весьма вредное влияние на течение процесса.

Катализатор. Успех реакции в значительной мере зависит также от надлежащего качества катализатора. Основным требованием к применяющемуся в этой реакции хлористому алюминию является то, чтобы продукт был действительно безводным и не содержал примесей поглотившего влагу и разложившегося $AlCl_3$. По указаниям Гроггинса, лучше пользоваться хлористым алюминием в таком виде, в каком он получается в технике, т. е. в форме небольших кусков — гранулей. Предварительного измельчения производить не следует, так как порошкообразный $AlCl_3$ легче поглощает влагу, теряя при этом свою активность. Кроме того, при работе с измельченным $AlCl_3$ реакция начинается слишком бурно, что является нежелательным.

Как известно, в продажу поступают два сорта безводного $AlCl_3$: 1) технический и 2) чистый, вторично сублимированный. Технический продукт должен содержать не ниже 94—95% $AlCl_3$. Главными примесями являются $FeCl_3$ (около 1,5—2%) и $TiCl_4$ (около 1%). Для указанных реакций можно пользоваться техническим $AlCl_3$; содержащиеся в нем в небольших количествах примеси $FeCl_3$ и $TiCl_4$ не оказывают вредного влияния на процесс, поскольку эти вещества в известной мере также являются конденсирующими реагентами.

Вопрос о замене хлористого алюминия в реакциях Фриделя и Крафтса другими веществами давно уже привлекал внимание исследователей.

Ненский [1] еще в 1897 г. показал, что при синтезе кетонов $AlCl_3$ может быть заменен безводным сублимированным хлорным железом. По указаниям ряда авторов хлорное железо является в этих реакциях менее активным катализатором, применение которого выгодно лишь в отдельных случаях [2]. По данным Вертипороха [3], в случае применения хлорного железа при синтезах ацетофенона, бензофенона и др. выхода этих веществ почти вдвое меньше, чем при работе с $AlCl_3$. Риддель и Ноллер [4], изучавшие действие смесей $FeCl_3$ и $AlCl_3$ различного процентного состава, установили, что эти катализаторы при их совместном присутствии дают худшие результаты, чем каждый из них в отдельности. Характер процесса с хлорным железом, повидимому, такой же, как и с $AlCl_3$. На промежуточное образование комплексных соединений типа $RCOCl \cdot FeCl_3$ и $RCOR' \cdot FeCl_3$ было указано еще Ненским [5] и Перье [6]. Вертипорох на основании измерений электропроводностей растворов $FeCl_3$ в участвующих в реакции компонентах приходит к выводу, что процесс с $FeCl_3$ аналогичен таковому с $AlCl_3$.

Многочисленные попытки замены $AlCl_3$ другими хлоридами, например, $ZnCl_2$, $TiCl_4$, $HgCl_2$, $SnCl_4$ и др., не привели еще к удовлетворительным результатам, и хлористый алюминий в этом отношении остается непревзойденным.

Из последних работ в этом направлении следует указать на исследования Меэрвейна [7], применившего трехфтористый бор (BF_3) в качестве катализатора при синтезе многих соединений, в том числе гомологов бензола и кетонов. При получении кетонов BF_3 участвует в реакции в молекулярных соотношениях.

[1] Nensky, B., *30*, 1766, 1768, 1773, 1776 (1897); ср. Gurewitsch, B., *32*, 2424 (1899).
[2] Scholl, B., *61*, 974 (1928); Boettger, B., *64*, 1878 (1928).
[3] Wertyporoch, B., *66*, 1232 (1933).
[4] Riddel, Naller, Am. Soc., *54*, 290 (1932).
[5] Nensky, B., *32*, 2414 (1899).
[6] Perrier, B., *33*, 816 (1900).
[7] Meerwein, J. prakt. Chem., *141*, 149 (1934).

Из бензола, толуола, анизола с уксусным ангидридом в присутствии BF_3 получены были соответствующие кетоны со следующими выходами:

ацетофенон	13,7%	теории, считая на ангидрид
п-метилацетофенон	70,9%	» » » »
п-метоксиацетофенон	95,0%	» » » »

Растворители. Реакцию получения ацетофенона и хлорацетофенона по Фриделю и Крафтсу лучше всего проводить в среде какого-либо растворителя. В этом случае достигается более гладкое течение реакции, легче регулируется температура процесса, лучше перемешивается реакционная масса. В качестве таких растворителей предложены бензол, сероуглерод, бензин и др. Реакцию эту нельзя проводить в присутствии гидроксилсодержащих растворителей и эфиров, так как последние реагируют с хлористым алюминием. При получении ацетофенона и хлорацетофенона лучше всего пользоваться в качестве растворителя избытком самого реагирующего углеводорода, т. е. бензолом. Применение для этой цели сероуглерода (дающего, вообще говоря, достаточно удовлетворительные результаты) для технических масштабов работы следует отвергнуть по соображениям, с одной стороны, пожарной опасности, а с другой — ввиду значительных потерь с отходящим хлористоводородным газом этого низкокипящего и притом все же более дорогого растворителя.

Роль растворителей в этой реакции не ограничивается созданием гомогенной среды. Установлено, например, что природа применяемого растворителя оказывает существенное влияние на скорость реакций Фриделя и Крафтса. По этому признаку растворители могут быть расположены в следующий ряд: бензол, бензин, лигроин, хлорбензол, сероуглерод, нитробензол. Наиболее медленно реакция протекает в нитробензольной среде. Отмечено также и ориентирующее влияние некоторых растворителей. Так, при синтезе нафтилметилкетона из нафталина и ацетилхлорида в среде лигроина образуется смесь приблизительно равных количеств α- и β-нафтилметилкетонов, в то время как в сероуглеродной среде получается почти исключительно α-производное [1].

Условия проведения реакции. Получение кетонов по Фриделю и Крафтсу состоит из двух основных операций. Во время первой операции из бензола, хлорангидрида или ангидрида кислоты и $AlCl_3$ образуется комплексное соединение кетона и $AlCl_3$. Этот процесс обычно проводится так, что к смеси $AlCl_3$ и избытка бензола постепенно, при интенсивном перемешивании, прибавляют соответствующий ангидрид или хлорангидрид кислоты. Процесс вначале ведут на холоду и лишь к концу смесь нагревают в течение некоторого времени. Реакция сопровождается выделением хлористого водорода, весьма интенсивным в начале процесса и резко убывающим к концу.

Вторая операция заключается в разложении комплекса и выделении свободного кетона. Разложение производится действием воды или разбавленной кислоты и осуществляется постепенным прибавлением реакционной смеси, полученной после первой стадии процесса, к хорошо перемешиваемому и охлаждаемому разбавленному раствору серной или соляной кислоты. В присутствии этих кислот отщепляющийся $AlCl_3$ не выделяется в виде осадка гидрата окиси, а переходит в водный раствор в виде растворимых солей.

[1] Schopin, Bull. (4), *35*, 610 (1924).

Реакция разложения комплекса сопровождается значительным выделением тепла, а в то же время при повышенной температуре могут происходить побочные процессы, приводящие к обильному образованию смол. Поэтому существенными моментами операции являются хорошее охлаждение и интенсивное перемешивание реакционной смеси.

4. СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРАЦЕТОФЕНОНА ПО РЕАКЦИИ С ХЛОРАЦЕТИЛХЛОРИДОМ

Производство хлорацетофенона по этому способу складывается из следующих основных операций:

1. Сушка бензола.
2. Реакция конденсации (получение комплекса).
3. Разложение комплекса.
4. Выделение готового продукта.

Сушка бензола. Бензол, применяющийся для получения хлорацетофенона, требует предварительной сушки. Сушка эта может производиться с помощью хлористого кальция. В лабораторных условиях обезвоживание бензола достигается перегонкой его над металлическим натрием или, лучше, кипячением в течение 2—3 час. с небольшим количеством безводного хлористого алюминия. В последнем случае наряду с обезвоживанием бензол освобождается от некоторых вредных примесей, например, от тиофена.

В технике для сушки ароматических углеводородов можно воспользоваться их свойством давать с водой азеотропные смеси с минимумом температуры кипения; можно, например, отогнать из влажного бензола сначала богатую влагой смесь, в остатке тогда получится сухой бензол.

Реакция конденсации (фиг. 25). В реактор *3* загружают требуемые количества бензола из мерника *1* и безводного $AlCl_3$ из барабанов через специальное загрузочное отверстие. После этого при перемешивании и охлаждении (пуск холодильного рассола в рубашку) прибавляют постепенно хлорацетилхлорид из мерника *2*.

Реагирующие компоненты даются в следующих соотношениях: хлорацетилхлорид 1 мол., бензол 4—5 мол., хлористый алюминий 1,0—1,5 мол.

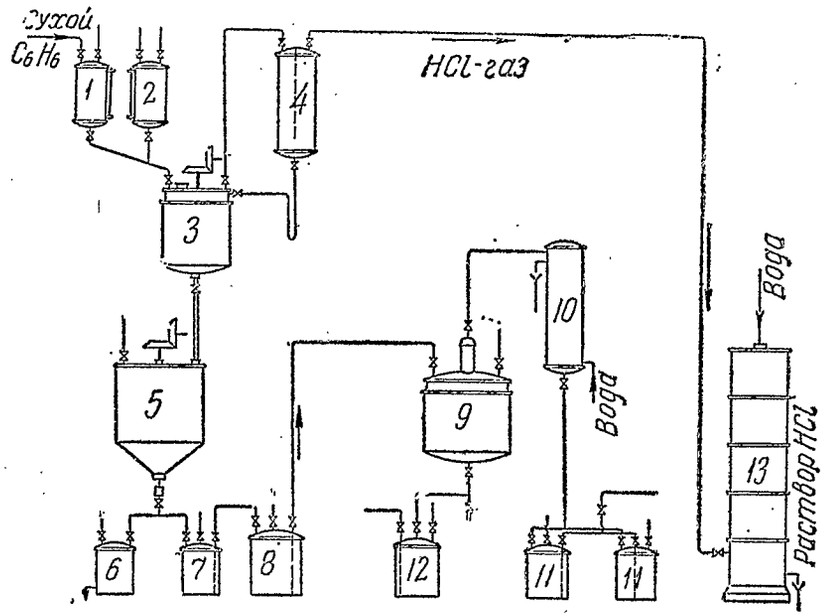
Выделяющийся при реакции хлористый водород отводится через холодильник *4*, охлаждаемый рассолом, в поглотительную колонку, орошаемую водой.

Хорошее охлаждение отходящего газа требуется для того, чтобы уменьшить потери бензола, уносимого этим газом.

Во время прибавления хлорацетилхлорида реакционную смесь охлаждают пуском в рубашку реактора рассола или воды. По окончании прибавления хлорацетилхлорида смесь подогревают до тех пор, пока выделение хлористого водорода станет незначительным, что является признаком конца реакции. Продолжительность процесса около 4 час.

Реактор представляет собой железный эмалированный аппарат, снабженный мешалкой и рубашкой с подводкой рассола и пара. Выбор эмали в качестве материала для реактора обусловливается корро-

дирующим действием хлористого водорода. Однако опыт работы такого аппарата в Эджевудском арсенале показал, что эмаль весьма быстро разрушается [1]. Это, повидимому, происходит вследствие механического действия твердых кусков $AlCl_3$. Гроггинс рекомендует осуществлять реакции Фриделя и Крафтса в железной аппаратуре.



Фиг. 25. Схема производства хлорацетофенона.

1—мерник для бензола, *2*—мерник для хлорацетилхлорида, *3*—реактор, *4*—холодильник, *5*—разлагатель, *6*—промежуточный сборник для водного слоя, *7* и *8*—промежуточные сборники для бензольного раствора хлорацетофенона, *9* перегонный куб, *10*—холодильник, *11*—приемники для бензола, *12*—сборник сырого хлорацетофенона, *13*—колонка для поглощения хлористого водорода.

Разложение комплекса. Реакционную смесь из реактора *3* спускают небольшой струей через нижний кран в разлагатель *5*, в который предварительно налиты вода и некоторое количество кислоты, достаточное для превращения алюминия в растворимую соль. Процесс ведется при охлаждении с помощью рассола, пускаемого в змеевик, и при интенсивном размешивании.

Разлагатель представляет собой железный аппарат, выложенный изнутри свинцом.

Реакционная смесь после отстаивания расслаивается; верхний слой представляет собой бензольный раствор хлорацетофенона, а нижний слой состоит из водно-кислотного раствора алюминиевых солей. Нижний слой отделяется [2] в сборник *6*, бензольный же раствор хлорацетофенона поступает в сборник *8*, откуда подается на установку для выделения хлорацетофенона.

[1] Groggins, Ind. Eng. Chem., *23*, 152 (1931).

[2] Из таких растворов алюминий может быть регенерирован в виде окиси алюминия или сернокислого алюминия.

Выделение готового продукта. Выделение хлорацетофенона можно производить различными путями:

а) дестилляцией в вакууме после отгонки растворителя при обыкновенном давлении;

б) дестилляцией с водяным паром после отгонки бензола; в этом случае в дальнейшем потребуется сушка влажного хлорацетофенона, что является весьма неприятной операцией;

в) кристаллизацией хлорацетофенона после отгонки бензола.

Выхода хлорацетофенона варьируют от 70 до 75% теории, считая на хлорацетилхлорид.

Получение хлорацетофенона хлорированием ацетофенона

Другой путь промышленного получения хлорацетофенона заключается в хлорировании ацетофенона по реакции:

$$C_6H_5COCH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5COCH_2Cl + HCl$$

В этом случае основным моментом технологического процесса является получение самого исходного ацетофенона.

5. АЦЕТОФЕНОН, ЕГО СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Физические свойства. Ацетофенон в чистом состоянии представляет собой бесцветную кристаллическую массу, плавящуюся уже при 20,5° в бесцветную маслянистую жидкость. Перегоняется без разложения при 201—202° при 748,5 *мм* или 204° при 760 *мм*.

Упругость пара ацетофенона при различных температурах приводится в нижеследующих таблицах:

Таблица 54

Температура в °С	79,0	93,4	102,4	109,1	114,7	133,2
p мм Hg . . .	10	20	30	40	50	100

Температура в °С	154,1	167,6	177,7	185,7	192,5	201,5
p мм Hg . . .	200	300	400	500	600	760

По более поздним определениям упругость пара ацетофенона характеризуется следующими величинами [2]:

Таблица 55

Температура в °С	39,80	49,80	60,05	79,7	92,0	100,3
p мм Hg . . .	0,844	1,546	3,112	9,60	17,7	26,8

[1] Kahlbaum, Ph. Ch., *26*, 612.

[2] Ham, Churchill, Ryder, J. of Franklin's Inst., *186*, 27 (1918).

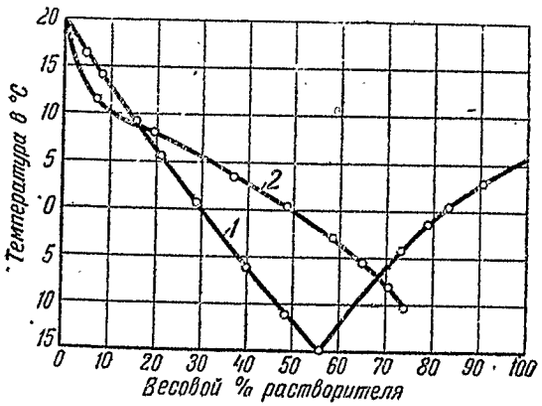
Тепло испарения по определениям Лугинина[1] составляет 77 *ккал* на 1 *кг* или 9,3 *ккал* на *г/мол.*

Молекулярное тепло горения твердого ацетофенона при постоянном объеме по определениям Штомана[2] составляет 988,5 *ккал.* Удельный вес ацетофенона близок к единице[3]; $d_{15}^{15} = 1{,}0329$; $d_{25}^{25} = 1{,}0266$.

Таблица 56

Температура в °С	Отношение упругостей паров H_2O и $C_6H_5COCH_3$ в *мм* Hg		Содержание ацетофенона в парах	
			Весов. %	Молекул. %
99,05	734,6	: 25,8	18,8	3,30
142,32	2901,4	: 138,3	23,1	4,31

Ацетофенон хорошо перегоняется с водяным паром, что используется для очистки сырого продукта. Растворимость ацетофенона в воде незначительна, и расчеты перегонки этого вещества с водяным паром можно производить как для пары несмешивающихся жидкостей. Содержание ацетофенона в парах при перегонке его с водяным паром характеризуется величинами[4], указанными в табл. 56.



Фиг. 26. Растворимость ацетофенона в бензоле (*1*) и этиловом спирте (*2*)

Таблица 57

Растворимость ацетофенона

Ацетофенон—бензол		Ацетофенон—этиловый спирт	
x	*t*	*x*	*t*
100,0	20,5	100,0	20,5
95,5	16,0	89,5	11,0
84,4	9,1	81,1	8,1
70,6	— 0,65	63,0	3,0
60,9	— 6,5	41,5	— 3,2
43,8	—15,0	29,9	— 8,3

x—содержание ацетофенона в смеси в весовых процентах; *t*—температура в °С

Ацетофенон хорошо растворяется в обычных органических растворителях. Количественные данные о растворимости ацетофенона в бензоле и в этиловом спирте приводятся в табл. 57.

Химические свойства. Являясь жирноароматическим кетоном, ацетофенон вступает в ряд реакций, свойственных кетонам; химическая активность этого вещества обусловлена наличием боковой цепи. Приведем некоторые реакции, характеризующие это соединение.

Ацетофенон образует с гидроксиламином оксим:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH$$ — бесцветные иглы с $t°$ пл. 59°[1].

С семикарбазидом дает семикарбазон:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$$ — кристаллы с $t°$ пл. 203°[2].

Ацетофенон не дает бисульфитного соединения[3].

Ацетофенон с некоторыми хлоридами металлов ($AlCl_3$, $SnCl_4$, $SnBr_4$ и др.) образует окрашенные солеобразные комплексные соединения[4]. Соединение $C_6H_5COCH_3 \cdot AlCl_3$ представляет собой кристаллы с $t°$ пл. 64°.

Пикрат ацетофенона (состава 1 мол. : 1 мол.) представляет собой зеленовато-желтые кристаллы с $t°$ пл. 53°[5].

При окислении ацетофенона перманганатом в мягких условиях (в щелочной среде на холоду) образуется фенилглиоксилевая кислота $C_6H_5CO \cdot COOH$; при более энергичном воздействии окислительных реагентов имеет место более глубокое окисление до бензойной кислоты C_6H_5COOH. Аналогично реагируют и производные ацетофенона, с образованием соответствующих производных бензойной кислоты[6].

При работе с ацетофеноном следует иметь в виду, что это соединение, прочное в нейтральной или щелочной среде, под влиянием кислых агентов, например, HCl или даже таких, как $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и т. п., претерпевает изменения. Эти изменения напоминают отчасти превращения ацетона в окись мезитила и мезитилен.

Ацетофенон, насыщенный хлористым водородом, превращается через несколько дней в 1-, 3-, 5-трифенилбензол[7]. При насыщении сухим HCl раствора ацетофенона в ледяной уксусной кислоте после 24-часового стояния при обыкновенной температуре и последующего нагревания получен с достаточно хорошим выходом дипнон. Это вещество представляет собой бесцветную жидкость с $t°$ кип. 340—345° при обыкновенном давлении или 240° при 25 *мм*, уд. вес $d_0^{20} = 1{,}108$. Образование дипнона происходит за счет конденсации 2 мол. ацетофенона с отщеплением 1 мол. воды по схеме:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_3CCOC_6H_5 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CHCOC_6H_5 + H_2O$$

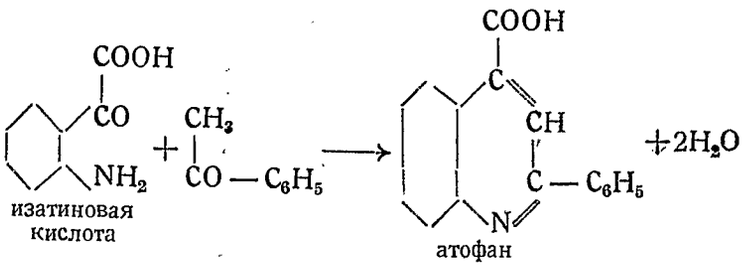
[1] Louginin, C., I, 451 (1900).
[2] Stohman, Ph. Ch., *10*, 420.
[3] Perkin, Soc., *69*, 1200.
[4] Rechenberg, Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, Leipzig (1923).
[5] Киреев, Каплан, Васнева, Журн. физ. хим., *5*, 739 (1934).
[1] Beckmann, B., *20*, 2581 (1887).
[2] Knöpfer, Monatsh., *31*, 87 (1910).
[3] Popow, A., *761*, 296.
[4] Boeseken, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *20*, 104.
[5] Goedike, B., *26*, 3046(1893).
[6] Van Arendonk, Cupery, Am. Soc., *53*, 3184 (1931).
[7] Engler, Berthold, B., *7*, 1123; Kohler, Am. Soc., *31*, 658.

Уже при продолжительном кипячении ацетофенона самого по себе с обратным холодильником имеют место отщепление воды и образование дипнона, симметричного трифенилбензола и 2-,4-дифенилфурана [1].

С возможностью течения подобного рода процессов следует считаться при реакциях получения ацетофенона и хлорацетофенона по Фриделю и Крафтсу, при хлорировании ацетофенона, а также при хранении загрязненных технических продуктов.

Область применения. Ацетофенон и его ближайший гомолог *п*-метилацетофенон обладают приятным ароматическим запахом и имеют ограниченное применение в парфюмерной промышленности для отдушки дешевых сортов туалетного мыла [2].

Ацетофенон находит себе также применение для приготовления важного фармацевтического препарата — атофана (противоподагрического средства). Атофан, или α-фенилцинхониновая кислота, получается взаимодействием изатиновой кислоты (или изатина и щелочи) и ацетофенона в водно-щелочной среде:



изатиновая кислота — атофан

Одна фирма [3] предлагает использовать ацетофенон в качестве исходного продукта для получения твердых светлых синтетических смол конденсацией ацетофенона с формалином в присутствии едкого кали. Реализованы ли подобные реакции в промышленности, неизвестно.

Ацетофенон обладает при приеме внутрь отчетливо выраженным снотворным действием и применялся одно время в качестве фармацевтического препарата под названием «гипнон», однако в настоящее время вытеснен другими более подходящими препаратами.

Производство ацетофенона из бензола и уксусного ангидрида по реакции Фриделя и Крафтса

(Процесс по Гроггинсу [4])

Производство ацетофенона по этому способу складывается из следующих основных операций:

1. Сушка бензола.
2. Реакция конденсации (получение комплекса).

[1] Engler, Dengler, B., *26*, 1445.
[2] Исагулянц, Синтетические душистые вещества, Гизлегпром, стр. 268 (1936).
[3] Герм. пат. 402996. Ср. герм. пат. 162059; C., II, 528 (1905).
[4] Groggins, Nagel, Ind. Eng. Chem., *26*, 1313 (1934).

3. Разложение комплекса.
4. Выделение готового ацетофенона.

Сушка бензола производится таким же образом, как при получении хлорацетофенона.

Проведение конденсации. В железный реактор, снабженный мешалкой и рубашкой, загружают 3,3—3,5 мол. безводного хлористого алюминия, 5 мол. сухого бензола. Смесь нагревают до 80° с помощью пара, пущенного в рубашку. К нагретой смеси при непрерывном перемешивании постепенно (в течение часа) прибавляют 1 мол. уксусного ангидрида. После этого реакционную смесь продолжают перемешивать еще около 3 час., поддерживая при этом температуру 80—85°.

Выделяющийся при реакции хлористый водород отводится через трубчатый или змеевиковый холодильник, охлаждаемый рассолом, и поступает в колонку, где поглощается водой, образуя довольно чистую соляную кислоту.

Разложение комплекса. Охлажденная смесь после конденсации разлагается водой, подкисленной серной или соляной кислотой, при хорошем охлаждении и интенсивном перемешивании. Кислота берется с небольшим избытком против необходимого количества для удаления алюминия в качестве растворимой в воде соли. Процесс осуществляется таким же образом, как при получении хлорацетофенона. Бензольный слой, содержащий в растворе ацетофенон, отделяется от водно-кислотного слоя.

Выделение готового ацетофенона. Бензольный раствор ацетофенона подвергается двукратной промывке водой для удаления минеральной кислоты и алюминиевых солей, после чего чистый ацетофенон может быть выделен следующими двумя путями:

а) дестилляцией в вакууме после отгонки растворителя;

б) дестилляцией с водяным паром смеси бензола и ацетофенона с последующей отгонкой бензола.

Выход ацетофенона составляет около 80% теории, считая на использование обеих ацетильных групп уксусного ангидрида.

Каталитическое получение ацетофенона из бензойной и уксусной кислот

Заслуживает внимания с точки зрения возможности технологического использования контактная реакция получения ацетофенона из бензойной и уксусной кислот. При пропускании смеси паров этих кислот над катализатором при температуре 400—500° получается ацетофенон с выходом около 80—85% теории, считая на взятую бензойную кислоту. В качестве катализаторов могут служить окислы различных металлов, причем лучшие результаты получаются с окисью тория (ThO_2) или закисью марганца (MnO). Реакция эта может быть представлена следующей схемой:

$$C_6H_5COOH + CH_3COOH \rightarrow C_6H_5COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

Еще в 1852 г. Вильямсон [1] показал, что при сухой перегонке кальциевых солей жирных кислот имеет место образование кетонов по реакции:

$$(RCOO)_2Ca + (R'COO)_2Ca \rightarrow 2RCOR' + 2CaCO_3$$

Фридель [2] в 1857 г. применил эту реакцию для получения ацетофенона сухой перегонкой смеси кальциевых солей бензойной и уксусной кислот:

$$(C_6H_5COO)_2Ca + (CH_3COO)_2Ca \rightarrow 2C_6H_5COCH_3 + 2CaCO_3$$

Сквибб [3] показал, что получение кетонов может быть осуществлено не только путем сухой перегонки кальциевых солей, но и непосредственно из кислот. Например, при пропускании паров уксусной кислоты через нагретый до 400° $BaCO_3$ образуется вначале уксуснокислый барий, который при дальнейшем нагревании до 500° разлагается с образованием ацетона и углекислого бария. Реакция, следовательно, протекает в 2 стадии:

$$2CH_3COOH + BaCO_3 \xrightarrow{400^\circ} (CH_3COO)_2Ba + CO_2 + H_2O$$

$$(CH_3COO)_2Ba \xrightarrow{500^\circ} CH_3COCH_3 + BaCO_3$$

Позднее было установлено, что образование кетонов имеет место при пропускании паров кислот при высокой температуре над $CaCO_3$, $SrCO_3$, $ZnCO_3$, а также над окислами таких металлов, как Zn, Ca, Cd, Cr, Fe, Al, Th и др.[4].

При температурах 600—700° кислоты без всяких добавок разлагаются с образованием пестрой смеси продуктов распада. Если же эту реакцию вести в присутствии катализаторов, то разложение происходит уже при более низких температурах, причем в зависимости от природы катализатора распад этот может быть направлен в желаемую сторону. В присутствии окислов металлов главным продуктом реакции являются соответствующие кетоны, в то время как под влиянием некоторых металлов, например, Ni, Fe, Cu и др., происходит, главным образом, декарбоксилирование кислот с образованием соответствующих углеводородов:

$$2RCOOH \xrightarrow{\text{в присутствии окислов металлов}} RCOR + CO_2 + H_2O$$

$$RCOOH \xrightarrow{\text{в присутствии металлов}} RH + CO_2$$

Сендерен [5] показал, что при пропускании над окислами металлов при высокой температуре смеси двух различных жирных кислот образуется, главным образом, смешанный кетон наряду с некоторыми количествами симметричных кетонов. В результате такой реакции получаются, следовательно, три различных кетона:

$$RCOOH + R'COOH \rightarrow RCOR' + CO_2 + H_2O$$
$$2RCOOH \rightarrow RCOR + CO_2 + H_2O$$
$$2R'COOH \rightarrow R'COR' + CO_2 + H_2O$$

Если же исходить из двух кислот, из которых одна является ароматической, например, из смеси бензойной и уксусной кислот, то практически получается только два кетона, причем и в этом случае главным продуктом реакции является смешанный кетон, а именно — ацетофенон. Наряду с ацетофеноном образуется также и ацетон за счет реакции 2 мол. уксусной кислоты. Это обстоятельство объясняется тем, что бензойная кислота, равно как и другие ароматические кислоты (толуиловая, нафтойная и др.), не образует в этих условиях кетонов, а разлагается с образованием соответствующих углеводородов [6]:

$$C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_6 + CO_2$$

[1] Williamson, A., *81*, 886 (1852).
[2] Fridel, Soc., 270 (1857).
[3] Squibb, J. Soc. Ch. Ind., *14*, 506 (1895).
[4] Mailhe, Bull. (4), *13*, кн. V (1913).
[5] Senderens, C. r., *149*, 997 (1909).
[6] Sabatier, C. r., *158*, 830 (1914); эти авторы показали, что бензойная кислота образует небольшое количество бензофенона лишь в случае применения в качестве катализатора углекислого лития.

Высказывается предположение, что образование кетонов протекает с промежуточным образованием соответствующих ангидридов кислот, которые далее распадаются и дают кетоны:

$$RCOOH + R'COOH \rightarrow RCO \cdot O \cdot COR' + H_2O$$
$$RCO \cdot O \cdot COR' \rightarrow RCOR' + CO_2$$

Способность ангидридов кислот разлагаться в аналогичных условиях с образованием кетонов была установлена Сабатье и Мейль [1], получивших из уксусного ангидрида ацетон. Большей трудностью образования ангидрида бензойной кислоты, быть может, и объясняется отсутствие бензофенона в продуктах реакции смеси бензойной и уксусной кислот.

Реакция получения ацетофенона по этому способу Сабатье-Сендерена-Мейля детально изучалась Лакомкиным [2], установившим следующие оптимальные условия процесса:

а) Реагирующие вещества, т. е. бензойная и уксусная кислоты, берутся в соотношениях 1 : 1,5 по весу, что соответствует 3 мол. уксусной кислоты на 1 мол. бензойной кислоты.

б) Оптимальная температура процесса лежит около 500°. Весьма существенное значение имеет предварительный нагрев паров реагирующих кислот. Так, предварительное нагревание смеси паров кислот приблизительно до 500° позволяет снизить температуру на катализаторе до 400° без уменьшения выхода ацетофенона. Кроме того, в этом случае заметно возрастает скорость процесса, что весьма важно при его техническом осуществлении.

в) Закись марганца (MnO) в качестве катализатора этой реакции действует активнее, нежели окись тория (ThO_2). Скорость реакции на MnO, при прочих равных условиях, примерно в 4 раза больше, чем с окисью тория.

При получении ацетофенона из бензойной и уксусной кислот на катализаторе протекают, главным образом, следующие термохимические процессы:

1) $C_6H_5COOH + CH_3COOH \rightarrow C_6H_5COCH_3 + CO_2 + H_2O$ —7,6 *кал*
2) $C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_6 + CO_2$ — 12,3 *кал*
3) $2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$ —7,7 *кал*
4) $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ —0,8 *кал* [3]

Реакция эта в отношении использования кислот при оптимальных условиях процесса дает в среднем следующие результаты:

Бензойная кислота	%
Превращается в ацетофенон	82,9
» » бензол	15,4
Возвращается неизменной	1,7

[1] Sabatier, Mailhe, Bull. (4), *13*, 320 (1913); C. r., *156*, 1733.
[2] Лакомкин, Журн. прикл. хим., *3*, 355 (1930).
[3] В работе Лакомкина эта реакция представлена как экзотермический процесс, при котором выделяется 205,7 *кал* тепла; это основано на явно неверном термохимическом подсчете, что привело к погрешностям и в остальных термохимических расчетах автора.

Уксусная кислота

Превращается в ацетофенон	27,0
» » ацетон	44,5
» » метан	23,6
Возвращается неизмененной	4,9

В отдельных опытах выхода ацетофенона достигали 91—92% теории, считая на бензойную кислоту.

Лабораторный прибор, в котором осуществлялась эта реакция, состоял из железной реакционной трубки длиной около 100 *см* и диаметром $^3/_4$″, заполненной катализатором на длину 50 *см*. Трубка обогревалась двумя надетыми на нее электрическими печами, из которых одна служила для испарения и предварительного нагревания паров кислот, а другая — для нагревания катализатора.

Кислоты вводились в реакционную трубку через капельную воронку, обогреваемую паром, так как смесь бензойной и уксусной кислот, взятых в отношении 1 : 1,5, при комнатной температуре застывала.

Жидкие продукты реакции конденсировались в холодильнике и собирались в приемнике; газообразные продукты могут быть собраны в газометре. Ацетофенон легко может быть отделен дестилляцией полученной смеси жидких продуктов реакции.

Катализаторы готовились следующим образом.

Окись тория. Кусочки пемзы пропитывались раствором азотнокислого тория, затем высушивались и прокаливались.

Закись марганца. Прокаленный асбест пропитывался раствором сернокислого марганца, после чего обрабатывался содой. Асбест с осажденным на нем углекислым марганцем прокаливался затем в парах метилового спирта.

На таком приборе в 1 час удавалось получать в среднем 7,7 *г* ацетофенона при работе с окисью тория в качестве катализатора и 30,7 *г* ацетофенона на закиси марганца. Данных о продолжительности работы катализатора без потери им своей активности не имеется.

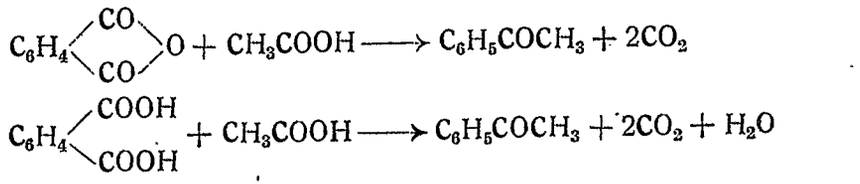
Главнейшие затруднения, которые могут встретиться на пути технологического осуществления такого рода процесса, будут заключаться в необходимости сравнительно большого реакционного объема, а также в конструктивных трудностях, связанных с требованием равномерного нагревания катализатора, обладающего невысокой теплопроводностью.

Со стороны исходных материалов этот способ не встречает затруднений, так как бензойная и уксусная кислоты являются сравнительно доступными техническими продуктами. Преимуществом этого способа является возможность организации непрерывного процесса.

В заключение следует отметить, что некоторые патенты [1] рекомендуют применять для этой реакции вместо бензойной кислоты фталевую кислоту или фталевый ангидрид. Например, при пропускании смеси паров фталевого ангидрида (1 мол.) и уксусной кислоты (3 мол.) над

[1] Франц. пат. 698230 (1931); С., I, 3060 (1931); амер. пат. 1916741 (1933); Chem. Abstr., *27*, 4547 (1933).

катализатором (закись марганца) при температуре 350—400° получается ацетофенон наряду с некоторым количеством ацетона. Реакции протекают по схемам:

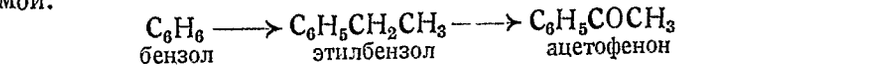


$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5COCH_3 + 2CO_2$$

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5COCH_3 + 2CO_2 + H_2O$$

Получение ацетофенона окислением этилбензола

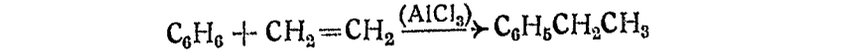
Следует отметить также способ получения ацетофенона путем окисления этилбензола, который может быть изображен следующей схемой:



$$\underset{\text{бензол}}{C_6H_6} \longrightarrow \underset{\text{этилбензол}}{C_6H_5CH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{ацетофенон}}{C_6H_5COCH_3}$$

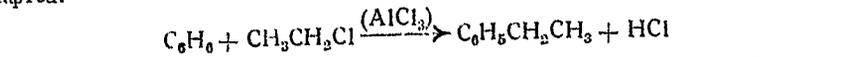
Этот способ представляет известный интерес в том отношении, что исходный этилбензол, приготовляемый по реакции Фриделя и Крафтса, не требует для своего получения молекулярных количеств хлористого алюминия, как это имеет место при синтезе кетонов; реакция протекает в присутствии сравнительно небольших количеств хлористого алюминия как катализатора, подобно другим синтезам гомологов бензола по Фриделю и Крафтсу.

Получение этилбензола осуществляется взаимодействием бензола и этилена в присутствии безводного $AlCl_3$ по схеме:



$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5CH_2CH_3$$

Этилбензол может быть получен из бензола путем классического синтеза Фриделя и Крафтса, конденсацией бензола с хлористым этилом в присутствии $AlCl_3$. Этот прием был уже осуществлен на первых порах разработки реакции Фриделя и Крафтса:



$$C_6H_6 + CH_3CH_2Cl \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5CH_2CH_3 + HCl$$

Однако тогда уже Бальсон[1] установил, что хлористый этил в этой реакции с успехом может быть заменен этиленом. Милиген и Райд[2] показали, что выхода этилбензола при этой реакции могут быть значительно увеличены в случае применения интенсивного перемешивания. Английский патент 259507 указывает на возможность многократного использования катализатора (нижнего слоя-«фермента»).

Подобно другим синтезам гомологов бензола по Фриделю и Крафтсу описываемая реакция между бензолом и этиленом не останавливается на стадии получения моноэтилбензола, наряду с которым образуются и полиэтилбензолы (главным образом, ди- и триэтилбензолы)[3]. Этилбензол отделяется от смеси полиэтилбензолов дестилляцией.

По некоторым данным[4] при реакции бензола с олефинами полезно в самом начале процесса пропустить в реакционную смесь некоторое количество хлористого

[1] Balsohn, Bull. (2), *31*, 539 (1879).
[2] Milligan, Reid, Am. Soc., *44*, 206 (1922).
[3] Am. Soc., *49*, 3142 (1927).
[4] Герм. пат. 184230 (1907); С., II, 366 (1907).

водорода. Это вытекает из предположения, что из олефина, в частности этилена, и хлористого водорода под влиянием $AlCl_3$ образуется вначале галоидалкил — хлористый этил, который и вступает далее в реакцию Фриделя и Крафтса с ароматическим углеводородом. Поскольку последняя реакция сопровождается выделением HCl, новые количества этилена превращаются в хлористый этил, и процесс протекает далее сам по себе, без дополнительного пропускания HCl. Однако и первоначальное прибавление хлористого водорода излишне, так как последний образуется за счет частичного гидролиза следами влаги участвующего в реакции безводного $AlCl_3$.

Этилбензол в чистом виде представляет собой бесцветную жидкость с $t°$ кип. 136,18° при 760 *мм*; уд. вес $d_4^4 = 0{,}8809$; $d_{15}^{15} = 0{,}8720$; застывает при весьма низких температурах и плавится затем при —92,8°.

Превращение этилбензола в ацетофенон осуществляется каталитическим окислением этилбензола чистым кислородом или кислородом воздуха в жидкой фазе:

$$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5COCH_3 + H_2O$$

Как видно из приведенного уравнения, окисление направляется на углеродный атом, находящийся в непосредственном соседстве с бензольным ядром, но наряду с образованием ацетофенона может происходить менее глубокая степень окисления до алкоголя — фенилметилкарбинола:

$$2C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \rightarrow 2C_6H_5CHOHCH_3$$

Кроме того, могут образовываться незначительные количества бензойной кислоты за счет более глубокого окисления этилбензола.

Еще Циамициан и Зильбер[1] в своих исследованиях фотохимических реакций показали, что при длительной инсоляции смеси этилбензола и кислорода в запаянных стеклянных ампулах около 40% этилбензола превращается в ацетофенон. Стефенс[2] нашел, что при пропускании кислорода через этилбензол при температуре 102—104° без катализатора в течение продолжительного времени (10 дней) образуются лишь весьма незначительные количества ацетофенона.

Позднее было установлено, что применение уксуснокислого марганца в качестве катализатора заметно ускоряет эту реакцию[3]. По данным американского патента[4] при пропускании кислорода через этилбензол в течение 7 час. при температуре 130—140° в присутствии катализатора — гидрата окиси марганца, осажденного на порошке мрамора, — 59% этилбензола возвращалось неизмененным, а остаток состоял из ацетофенона (80%) и фенилметилкарбинола (20%).

Патенты германской фирмы Agfa[5] указывают, что окисление этилбензола можно производить воздухом вместо чистого кислорода. В качестве катализаторов рекомендуются окиси и гидраты окисей железа, меди, марганца, кобальта, серебра.

Американские химики Сенземэн и Штуббс[6], подробно исследовавшие реакцию окисления этилбензола кислородом, показали, что лучшие результаты получаются при пропускании кислорода в течение 5—6 час. в нагретый до 115° этилбензол, в котором суспендирована в виде тонкого порошка специально приготовленная двуокись марганца. В этих условиях возвращается неизмененным около половины взятого для реакции этилбензола, а вступивший в реакцию этилбензол превращается в ацетофенон (63,2%), фенилметилкарбинол (12,4%), бензойную кислоту (5%) и др.

Японский химик Хара[1], пропуская смесь паров этилбензола и воздуха при 230—330° над медным катализатором, находил в продуктах реакции 76% ацетофенона, 24% неизмененного этилбензола и следы стирола. Следует, однако, учесть указания Сенземэна и Штуббса, что при аналогичных реакциях в паровой фазе с катализатором они наблюдали появление небольших вспышек, поэтому они отдают предпочтение реакции в жидкой фазе.

По данным патентов фирмы Agfa процесс осуществлялся следующим образом: в смесь 500 частей этилбензола и катализатора (приготовленного обработкой водным раствором едкого натра 10 частей $Cu(NO_3)_2$ и 10 частей толченого мрамора с последующей сушкой) пропускают воздух в течение 30 час., поддерживая температуру реакционной смеси около 120°.

По окончании процесса продукты реакции разделяются фракционированной дестилляцией. При этом возвращается обратно около 300 частей не прореагировавшего этилбензола, а остаток, перегоняющийся при 200—215°, состоит из смеси 80% ацетофенона и 20% фенилметилкарбинола. Из этой смеси ацетофенон может быть выделен вторичной перегонкой. Отогнанный этилбензол вновь возвращается в процесс.

Фенилметилкарбинол в чистом состоянии представляет собой бесцветную жидкость; уд. вес 1,013, $t°$ кип. 203,5° при 745 *мм* или 94° при 12 *мм*. Ввиду того, что температуры кипения ацетофенона и фенилметилкарбинола весьма близки, разделение этих продуктов дестилляцией затруднительно; это является серьезным недостатком этого метода приготовления ацетофенона.

Хлорирование ацетофенона

Хлорирование ацетофенона с целью получения хлорацетофенона было впервые осуществлено Гребе еще в 1871 г. Хлорирование это проводилось в условиях, принятых для введения галоида в боковую цепь, т. е. путем пропускания газообразного хлора в кипящий ацетофенон. Выхода хлорацетофенона в этих условиях были незначительными.

Впоследствии было найдено, что и при обычной температуре, в особенности в присутствии некоторых растворителей (сероуглерод, четыреххлористый углерод, спирт, уксусная кислота и др.), галоид также направляется в боковую цепь[2].

Хлорирование ацетофенона для технического получения хлорацетофенона лучше осуществлять в среде какого-либо органического растворителя при умеренной температуре (40—50°). В этом случае выхода хлорацетофенона достигают 75—80% теории.

При хлорировании ацетофенона следует иметь в виду, что при избытке хлора может происходить дальнейшее замещение водородных атомов боковой цепи с образованием ω-дихлор- и ω-трихлорацетофенонов

[1] Ciamician, Silber, B., *46*, 417 (1913).
[2] Stephens, Am. Soc., *48*, 1824 (1926); *50*, 186 (1928).
[3] King, Swann, Keyes, Ind. Eng. Chem., *21*, 1227 (1929).
[4] Binapfl, Krey, амер. пат. 1813606, 7/VII 1931.
[5] Герм. пат. 522255 (1930); франц. пат. 646087 (1930); C., I, 1507 (1930).
[6] Senseman, Stubbs, Ind. Eng. Chem., *25*, 1286 (1933).

[1] Hara, C., II, 2657 (1926).
[2] Gautier, Ann. Ch. (6), *14*, 345, 347, 385, 396 (1888).

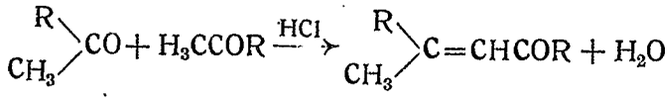
($C_6H_5COCHCl_2$ и $C_6H_5COCCl_3$). Примесь этих веществ ухудшает качество конечного продукта, резко снижает температуру плавления его, а в присутствии значительных количеств этих примесей выделение хлорацетофенона в твердом виде становится затруднительным. Поэтому при хлорировании ацетофенона следует строго дозировать подачу хлора, избегая значительного избытка такового.

Приводим основные константы указанных полихлоридов:

ω-дихлорацетофенон, $C_6H_5COCHCl_2$ — низкоплавящееся кристаллическое вещество ($t°$ пл. 20—21,5°), склонное оставаться в виде переохлажденной жидкости, уд. вес 1,340 при 16°; $t°$ кип. 143° при 25 *мм*; при обыкновенном давлении перегоняется с частичным разложением при 247—248°.

ω-трихлорацетофенон, $C_6H_5COCCl_3$ — жидкость уд. веса 1,425 при 16°; $t°$ кип. около 145° при 25 *мм*.

Другим существенным моментом процесса хлорирования ацетофенона является удаление из реакционной смеси выделяющегося при реакции хлористого водорода. Это требование обусловлено тем, что ацетофенон, а также, повидимому, и хлорацетофенон, как жирно-ароматические кетоны, способны под влиянием хлористого водорода претерпевать превращения с образованием продуктов конденсации 2 мол. кетона (см. химические свойства ацетофенона):



Кроме указанного метода получения хлорацетофенона хлорированием ацетофенона газообразным хлором описан также способ электрохимического хлорирования ацетофенона, приводящий также к хлорацетофенону. Этот способ состоит в электролизе смеси соляной кислоты и ацетофенона, растворенных в уксусной кислоте, с помощью платиновых или угольных электродов[1]. Уксусная кислота играет роль растворителя, необходимого в данном случае в силу того, что процесс протекает успешно лишь в гомогенной среде. Сама уксусная кислота в этих условиях, по указаниям автора, не хлорируется.

При электролизе смеси, состоявшей из 2 частей ацетофенона, 8 частей концентрированной соляной кислоты, 5 частей уксусной кислоты и 5 частей воды, был получен хлорацетофенон с выходом 80% теории, считая на ацетофенон.

6. ГОМОЛОГИ И АНАЛОГИ ХЛОРАЦЕТОФЕНОНА

Помимо хлорацетофенона известны также и другие ω-галоидопроизводные ацетофенона, например: фтор-, бром- и иодпроизводные. Все эти соединения обладают резко выраженным слезоточивым действием. По мнению некоторых авторов, слезоточивый эффект у этих соединений возрастает с увеличением атомного веса замещающего галоида. Следует, однако, отметить, что количественных данных для слезоточивого действия указанных веществ в литературе не имеется. Характеристика этих соединений приводится в табл. 58.

[1] Szperl, Bull. (4), *51*, 653. В этой же работе наряду с хлорированием ацетофенона описывается электрохимическое хлорирование и других кетонов, например: ацетона, бензофенона, пропиофенона и циклогексанона.

Таблица 58

Название вещества	Формула	$t°$ кип.	$t°$ пл.
ω-фторацетофенон[1]	$C_6H_5CO\,CH_2F$	98°/8 *мм*	—
ω-бромацетофенон[2]	$C_6H_5CO\,CH_2Br$	133—135°/12 *мм* с частичн. разл.	50—51°
ω-иодацетофенон[3]	$C_6H_5CO\,CH_2J$	—	29—30°

Описаны также производные хлорацетофенона, замещенные в ароматическом ядре. Эти соединения в той или иной мере также обладают слезоточивым действием. Характеристика некоторых соединений этого ряда приводится в табл. 59.

Таблица 59

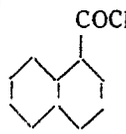
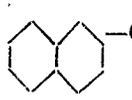
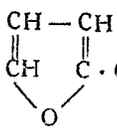
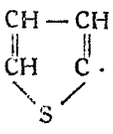
Название вещества	Формула	$t°$ кип.	$t°$ пл.
4-хлор-ω-хлорацетофенон[4]	$Cl\,C_6H_4\,COCH_2Cl$	270°	101—102°
4-бром-ω-хлорацетофенон[5]	$Br\,C_6H_4\,COCH_2Cl$	—	116—117°
4-иод-ω-хлорацетофенон[6]	$J\,C_6H_4\,COCH_2Cl$	—	126—127°
4-нитро-ω-хлорацетофенон[7] . . .	$O_2NC_6H_4\,COCH_2Cl$	—	90— 91°
3-нитро-ω-хлорацетофенон[8] . . .	$O_2NC_6H_4\,COCH_2Cl$	—	101—102°

Получены также некоторые соединения типа хлорацетофенона, содержащие вместо бензольного ядра другие радикалы, например, нафталиновый, фурановый или тиофеновый остатки (см. табл. 60). Эти соединения также описаны как обладающие слезоточивым действием.

Можно отметить еще некоторые высшие гомологи хлорацетофенона, например, фенил-β-хлорэтилкетон $C_6H_5COCH_2CH_2Cl$ ($t°$ пл. 50°) и фенил-γ-хлорпропилкетон $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2Cl$ ($t°$ пл. 20°). Первое вещество обладает еще слезоточивым действием, а последнее такого действия уже не проявляет[9]. Возможно, что это связано с уменьшением подвижности галоида, находящегося у углерода, более удаленного от карбонильной группы.

[1] P. Ch. Ray, H. Ch. Goswami, A. Ch. Ray, J. Indiann. Chem. Soc., *12*, 93 (1935).
[2] Ward, Soc., *123*, 2207 (1923).
[3] Paal, Stern, B., *32*, 532 (1899).
[4] Gautier, Ann. Ch. [6], *14*, 395.
[5] Collet, C. r., *125*, 718.
[6] Caldwell, Werner, Soc., *91*, 244.
[7] Dale, Nierenstein, B., *60*, 1026.
[8] Barkenbus, Am. Soc., *56*, 1369 (1934).
[9] Conant, Kirner, Am. Soc., *46*, 232, 1882 (1924).

Таблица 60

Название вещества	Формула	$t°$ кип.	$t°$ пл.
Нафтил - α - хлорметилкетон [1]		203°/12 *мм*	40—41,5°
Нафтил - β - хлорметилкетон [1]		—	67—68°
Фурил - α - хлорметилкетон [2]		127—129°/27 *мм*	—
Тиофенил - α - хлорметилкетон [3]		—	48°

7. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРАЦЕТОФЕНОНА И АЦЕТОФЕНОНА

Бензол

Требуемый для получения хлорацетофенона и ацетофенона бензол должен быть достаточно чистым, отвечающим условиям стандарта (ОСТ 463). Требования, предъявляемые этим стандартом к чистому каменноугольному бензолу, следующие: уд. вес при 15° 0,880—0,885; должен перегоняться при 78,5—80,6°, причем в пределах 1° должно переходить не менее 95% вещества.

Химически чистый бензол представляет собой бесцветную жидкость с $t°$ кип. 80,2°, $t°$ пл. 5,58°; уд. вес $d_4^{15} = 0{,}87868$.

Уксусный ангидрид

Область применения. Уксусный ангидрид, требуемый для получения хлорацетофенона через ацетофенон, представляет, кроме того, самостоятельный интерес, так как является исходным материалом в производстве ряда продуктов органической химической промышленности. Уксусный ангидрид требуется в значительных количествах для ацетилирования целлюлозы в производстве одного из видов искусственного шелка, так называемого ацетатного шелка. Кроме того, уксусный ангидрид находит себе некоторое применение в фармацевтической промышленности для приготовления таких препаратов, как аспирин, фенацетин и др.; в промышленности душистых веществ и красящих веществ — в качестве ацетилирующего средства.

[1] Schroeter, Müller, Huang, B., *62*, 655 (1929); Rąbcewicz-Zubkowsky, Roczniki chemji, *9*, 532, 538 (1929).
[2] Gilman, Burtner, Am. Soc., *57*, 909 (1935).
[3] Steinkopf, A., *413*, 347 (1916).

Свойства. Уксусный ангидрид в чистом состоянии представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом; $t°$ кип. 139,5° при 760 *мм*; уд. вес $d_4^0 = 1{,}099$, $d_4^{20} = 1{,}082$; температура застывания — 73°; молекулярная теплота горения при постоянном давлении 460,07 *ккал*.

Растворимость уксусного ангидрида в воде при 20° составляет около 12%. Такой раствор вначале не показывает кислой реакции; далее, однако, ангидрид начинает реагировать с водой с образованием уксусной кислоты. Скорость этого превращения возрастает с температурой и с увеличением количества взятой воды. Растворимость воды в уксусном ангидриде при 15° равна 2,7%.

Способы получения. Многочисленные способы получения уксусного ангидрида могут быть подразделены на следующие три группы:

а) Взаимодействие уксусной кислоты, а главным образом ее солей (ацетата натрия) с хлоридами серы, фосфора, кремния и другими соединениями хлорангидридного типа, как фосген, хлористый сульфурил, хлористый ацетил и др.

б) Дегидратация уксусной кислоты при высокой температуре.

в) Разложение этилидендиацетата.

Исходными продуктами для получения уксусного ангидрида по первому способу являются безводные ацетаты, по преимуществу ацетат натрия. Так называемый древесный порошок — ацетат кальция, — будучи более дешевым продуктом, все же мало применим для этой реакции вследствие большой загрязненности его и трудностей, связанных с его просушкой без существенных потерь (возможность частичного образования кетона).

Уксуснокислый натрий (ацетат натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$) представляет собой бесцветные моноклинические иглы, содержащие $3H_2O$. Одна часть ацетата натрия растворяется в 3,9 части воды при 6° и в 0,5 части воды при 100°. Водные растворы его показывают щелочную реакцию. Соль эта плавится около 75° в своей кристаллизационной воде, а при 120° теряет всю воду, превращаясь в бесцветный порошок, плавящийся затем при 319°. Безводная соль весьма гигроскопична. Обезвоживание ацетата натрия в технике производится не сплавлением, а нагреванием его в вакууме при 120° и перемешивании. В этом случае исключается необходимость дальнейшего измельчения обезвоженной соли.

Приготовленный таким образом безводный ацетат натрия превращается в уксусный ангидрид обработкой одним из указанных ранее реагентов.

Приводимый ниже, далеко не полный, перечень патентов показывает разнообразие предложенных методов производства уксусного ангидрида из ацетатов:

Герм.	пат.	163103	действие	$POCl_3$
»	»	171787	»	$POCl_3$
»	»	296669 (1884)	»	$COCl_2$
»	»	171146 (1905)	»	$COCl_2$
»	»	161882	»	SO_2Cl_2
»	»	244602 (1909)	»	SO_2Cl_2 в уксусном ангидриде
»	»	241898	»	$S + Cl_2$ в уксусном ангидриде
»	»	167304	»	$SO_2 + Cl_2$
Амер.	пат.	1326040 (1919)	»	$SO_2 + Cl_2$
Герм.	»	132605	»	$S_2Cl_2 + SCl_2$
Амер.	»	944372 (1909)	»	$SiCl_4$
Англ.	»	18823 (1912)	»	$SO_2Cl_2 + CCl_4$ как разбавитель
Герм.	»	290702 (1916)	»	$SO_2Cl_2 + COCl_2$
Франц.	»	17674 (1913)	»	$SO_3 + ClSO_2OH$
Амер.	»	1819563 (1931)	»	$SO_2Cl_2 + Cl_2$

Реакции образования уксусного ангидрида из ацетата натрия с указанными реагентами могут быть представлены суммарными схемами:

Реакция с фосгеном:

$$2CH_3COONa + COCl_2 \longrightarrow (CH_3CO)_2O + 2NaCl + CO_2$$

Реакция с хлористым сульфурилом:

$$4CH_3COONa + SO_2Cl_2 \longrightarrow 2(CH_3CO)_2O + 2NaCl + Na_2SO_4$$

Реакция с хлоридами серы или с серой и хлором:

$$8CH_3COONa + S + 3Cl_2 \longrightarrow 4(CH_3CO)_2O + 6NaCl + Na_2SO_4$$

Реакция с четыреххлористым кремнием:

$$4CH_3COONa + SiCl_4 \longrightarrow 2(CH_3CO)_2O + SiO_2 + 4NaCl$$

Все эти реакции, как правило, протекают с промежуточным образованием ацетилхлорида, который последующей реакцией с ацетатом натрия образует уксусный ангидрид; например, реакция с хлористым сульфурилом протекает по схеме:

$$2CH_3COONa + SO_2Cl_2 \longrightarrow 2CH_3COCl + Na_2SO_4$$

$$2CH_3COONa + 2CH_3COCl \longrightarrow 2(CH_3CO)_2O + 2NaCl$$

Из перечисленных методов наибольшее распространение в промышленности получил способ, основанный на действии хлористого сульфурила на обезвоженный ацетат натрия.

Получение уксусного ангидрида дегидратацией уксусной кислоты. Описанные выше способы получения уксусного ангидрида из ацетатов в последние годы все более вытесняются методами, основанными на дегидратации уксусной кислоты при пропускании паров ее над катализаторами при температуре 600—700°[1]. Эти методы, вызванные к жизни потребностью значительных количеств дешевого уксусного ангидрида для производства ацетатного шелка, повидимому, находят себе все расширяющееся применение в промышленности.

[1] Более подробные данные о получении уксусного ангидрида этими методами, а также литературные ссылки можно найти в книге И. Ф. Сукневича «Химия и технология органических соединений жирного ряда», ОНТИ (1936).

В качестве катализаторов этой реакции предложен ряд веществ, например, серебро, медь, окись алюминия, сульфаты и бораты щелочных металлов, а также фосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов; последние, по указаниям патентов, дают наилучшие результаты.

Технологическое осуществление такого рода процессов встречает серьезные затруднения в отношении выбора подходящего материала для аппаратуры, которая должна выдерживать действие паров уксусной кислоты при высоких температурах. Предложены такие материалы, как некоторые специальные хромистые стали, графит с применением электрического обогрева.

Существенным моментом этого производства является также выбор подходящего метода быстрого отделения уксусного ангидрида от остальных продуктов реакции воды и не прореагировавшей уксусной кислоты, поскольку ангидрид не способен существовать продолжительное время совместно с водой и превращается в уксусную кислоту.

Получение уксусного ангидрида из этилидендиацетата[1]. Исходными материалами при получении уксусного ангидрида по этому способу являются ацетилен и уксусная кислота, взаимодействие которых в присутствии катализаторов (ртутные соли и др.) приводит к образованию этилидендиацетата ($t°$ кип. 169°, $t°$ пл. 18,9°; уд. вес при 12° равен 1,06):

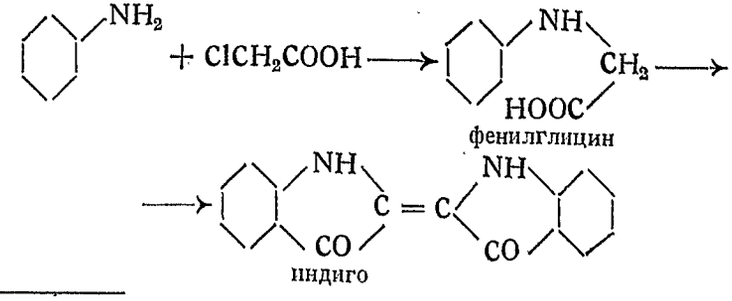
$$CH \equiv CH + 2CH_3COOH \rightarrow CH_3CH(OCOCH_3)_2$$

Этилидендиацетат при нагревании в присутствии некоторых катализаторов (например, $ZnCl_2$) расщепляется с почти количественным образованием уксусного ангидрида и ацетальдегида по схеме:

$$CH_3CH(OCOCH_3)_2 \rightarrow (CH_3CO)_2O + CH_3COH$$

Хлоруксусная кислота ($ClCH_2COOH$)

Монохлоруксусная кислота, требуемая для получения хлорацетилхлорида — исходного продукта в производстве хлорацетофенона по одному из описанных выше способов, — является довольно распространенным продуктом органической химической технологии. Основным потребителем хлоруксусной кислоты является анилокрасочная промышленность, расходующая эту кислоту для производства индиго из анилина и монохлоруксусной кислоты по так называемому способу Геймана:



[1] Более подробные данные об этом способе получения уксусного ангидрида см. Пром. орг. хим., 7, 195 (1936).

Кроме того, хлоруксусная кислота требуется в небольших количествах для получения некоторых фармацевтических препаратов.

Монохлоруксусная кислота представляет собой при обычной температуре бесцветную кристаллическую массу с острым запахом. Вещество это известно в трех кристаллических модификациях: стабильная форма (или α) имеет $t°$ пл. 62,5°; лабильные формы (β и γ) плавятся соответственно при 56,01° и 50°; $t°$ кип. хлоруксусной кислоты при обыкновенном давлении 188,5—189,5° и $t°$ кип. при различном давлении[1] даны в табл. 61.

Таблица 61

p мм Hg	207	152	71	18
$t°$ C . .	149	140,5	122	93

Удельный вес твердой кислоты $d_{20}^{20} = 1{,}58$; в расплавленном виде $d_{19}^{71} = 1{,}366$; молекулярная теплота сгорания при постоянном давлении равна 171,3 *ккал* (для твердой кислоты)[2].

Хлоруксусная кислота легко растворяется в воде, весьма гигроскопична и расплывается на воздухе. Все обычно применяющиеся в технике металлы под действием хлоруксусной кислоты сильно корродируются.

Получение. Промышленный способ получения хлоруксусной кислоты основан на хлорировании ледяной уксусной кислоты при повышенной температуре (90—100°) в присутствии катализаторов. В качестве таких катализаторов предложены иод, фосфор, сера и хлориды серы и фосфора. В технике обычно применяется сера, как более дешевый продукт. Ввиду сильно корродирующего действия хлоруксусной кислоты на металлы технологическое осуществление этой реакции рекомендуется производить в эмалированной аппаратуре. Расход материалов на производство 1 *m* хлоруксусной кислоты следующий[3]:

Хлора (в пересчете на 100%-ный)	0,87 *m*
Уксусной кислоты (ледяной)	0,69 »
Серы (порошок)	0,03 »

Получается отходов на 1 *m* продукта:

Соляной кислоты (в пересчете на 30%-ную)	1,38 *m*
Полихлоруксусные кислоты	0,07 »

Роль катализаторов, в частности фосфора, серы и их хлоридов, при реакции хлорирования уксусной кислоты объясняется следующим образом[4]. Уксусная кислота при действии хлоридов фосфора или серы превращается в хлорангидрид:

$$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3COCl + POCl_3 + HCl$$

Последний реагирует далее с другой молекулой кислоты, образуя ангидрид:

$$CH_3COCl + CH_3COOH \rightarrow (CH_3CO)_2O + HCl$$

[1] Patterson, B., *39*, 212.
[2] Berthelot, Matignon, Ann. Ch. (6), *28*, 567.
[3] Сукневич, 304, ОНТИ (1936).
[4] Hentschel, B., *17*, 1286 (1884); Brückner, Ztschr. ang. Chem., *40*, 973 (1927); *41*, 226 (1928).

Ангидрид хлорируется легче, чем сама кислота, и образует при этом смешанный ангидрид уксусной и хлоруксусной кислот:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + Cl_2 \longrightarrow \begin{matrix} ClCH_2CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + HCl$$

Этот смешанный ангидрид действием выделяющегося при реакции хлористого водорода расщепляется, образуя монохлоруксусную кислоту и ацетилхлорид; последний вновь вступает в этот круговой процесс:

$$\begin{matrix} ClCH_2CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + HCl \longrightarrow ClCH_2COOH + CH_3COCl$$

$$CH_3COCl + CH_3COOH \rightarrow (CH_3CO)_2O + HCl \text{ и т. д.}$$

Другой весьма интересный способ производства хлоруксусной кислоты, получивший распространение в последние годы, основан на синтетическом получении ее, исходя из ацетилена[1]. Этот способ состоит из следующего цикла реакций:

а) Взаимодействием хлора и ацетилена получают тетрахлорэтан, известный в промышленности под названием «тетра»[2]:

$$CH \equiv CH + 2Cl_2 \rightarrow Cl_2CH - CHCl_2$$

Это вещество представляет собой жидкость уд. веса 1,6011 при 15°; $t°$ кип. 144°; $t°$ пл. —36°. Тетрахлорэтан применялся одно время в качестве растворителя в производстве фосгена при работе на разбавленной окиси углерода. Вообще же использование «тетра» в качестве промышленного растворителя представляет некоторые неудобства ввиду корродирующего действия его на металлы в присутствии влаги (отщепляет HCl, превращаясь в дихлорэтилен ClCH=CHCl).

б) Тетрахлорэтан при нагревании с содой, известью или магнезией отщепляет лишь 1 мол. HCl с образованием трихлорэтилена:

$$Cl_2CH - CHCl_2 \rightarrow ClCH = CCl_2 + HCl$$

Трихлорэтилен, или «три», с успехом применяется в качестве растворителя для экстракции жиров и смол из растительных семян, костей и т. п.; не оказывает заметного действия на металлы (железо, свинец, цинк, олово) даже в присутствии воды. Вещество представляет собой жидкость уд. веса 1,471 при 15°; $t°$ кип. 87°, $t°$ пл. —73°.

в) Гидролиз трихлорэтилена в определенных условиях приводит к хлоруксусной кислоте:

$$ClCH = CCl_2 + 2H_2O \rightarrow ClCH_2COOH + 2HCl$$

[1] См. Труды Гос. института прикладной химии, вып. 24, стр. 89. Работа Сукневича, Шагалова и Добромильской.
[2] Подробные данные о получении тетрахлорэтана и его свойствах см. Труды ГИПХ, вып. 24, стр. 47—66, работа Фаворского, Маргулеса и Давыдова; там же приведен перечень литературы по этому вопросу.

Реакция осуществляется пропусканием паров трихлорэтилена и воды через нагретую до 160—180° серную кислоту крепостью около 93%. Процесс, по существу, протекает в две фазы. Вначале имеет место присоединение элементов серной кислоты по месту двойной связи трихлорэтилена:

$$ClCH{=}CCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow ClCH_2 - CCl_2(OSO_3H)$$

а затем полученное соединение действием воды разлагается с образованием монохлоруксусной кислоты, освобождая при этом полностью серную кислоту:

$$ClCH_2 - CCl_2(OSO_3H) + 2H_2O \rightarrow ClCH_2COOH + 2HCl + H_2SO_4$$

Хлорангидрид монохлоруксусной кислоты (хлорацетилхлорид, $ClCH_2COCl$)

Хлорацетилхлорид, требуемый для непосредственного получения хлорацетофенона по реакции Фриделя и Крафтса, в чистом состоянии представляет собой бесцветную жидкость с резким, типичным для хлорангидридов, запахом; $t°$ кип. 105°.

В лабораторных условиях хлорацетилхлорид готовят действием треххлористого фосфора (PCl_3) или тионилхлорида ($SOCl_2$) на монохлоруксусную кислоту:

$$3ClCH_2COOH + PCl_3 \rightarrow 3ClCH_2COCl + P(OH)_3$$

$$ClCH_2COOH + SOCl_2 \rightarrow ClCH_2COCl + SO_2 + HCl$$

Последний способ весьма удобен тем, что образующиеся в результате реакции SO_2 и HCl, являясь газообразными веществами, легко удаляются из сферы реакции.

Следует отметить, что пятихлористый фосфор, применяющийся для приготовления других хлорангидридов, в данном случае не пригоден, ибо получающиеся в результате реакции хлорацетилхлорид и хлорокись фосфора ($POCl_3$) трудно отделить друг от друга вследствие весьма близких температур кипения этих веществ (соответственно 105° и 107°).

Кларк и Бэлл[1], подробно изучавшие синтез большого числа хлорангидридов кислот действием PCl_3, PCl_5 и $SOCl_2$ на кислоты, указывают, что при работе с PCl_3 весьма полезной оказывается добавка некоторых количеств хлористого цинка, способствующая ускорению процесса и увеличению выходов.

Из способов получения хлорацетилхлорида, представляющих промышленный интерес, следует указать на реакцию фосгена с хлоруксусной кислотой[2]:

$$ClCH_2COOH + COCl_2 \rightarrow ClCH_2COCl + CO_2 + HCl$$

[1] Clark, Bell, Trans. Roy. Soc., Canada, Sect. III, *27*, 97 (1933); C., I, 1963 (1934).

[2] Герм. пат. 283896 (1915); C.,; I, 1190 (1915).

Американский патент[1] рекомендует получать хлорангидриды алифатических кислот, в том числе и хлорацетилхлорид, действием хлористой серы и хлора на кислоты в присутствии небольших количеств некоторых металлов или их безводных хлористых солей, например, Fe, $FeCl_3$, $SnCl_4$.

Ацетилхлорид в этих условиях получается с выходом 95%, а хлорацетилхлорид — с выходом 82% теории. По указаниям патента реакция эта протекает по следующей схеме:

$$S_2Cl_2 + 2FeCl_3 + 3Cl_2 \rightarrow 2SCl_4 \cdot FeCl_3$$

$$2SCl_4 \cdot FeCl_3 + 4ClCH_2COOH \rightarrow 4ClCH_2COCl + 2SO_2 + 4HCl + 2FeCl_3$$

т. е. четыреххлористая сера, получающаяся действием хлора на монохлористую серу, образует с $FeCl_3$ (или с другими хлоридами указанных металлов) двойное соединение $SCl_4 \cdot FeCl_3$, реагирующее далее с кислотой с образованием хлорангидрида; освобождающееся при этом хлорное железо вновь вступает в реакцию.

Рабцевич-Зубковский[2] показал, что хлорацетилхлорид может быть получен с хорошим выходом (свыше 90% теории) взаимодействием хлоруксусной кислоты и бензотрихлорида в присутствии небольших количеств хлористого цинка при нагревании смеси до 80—90°, в течение 30—40 мин.:

$$C_6H_5CCl_3 + ClCH_2COOH \rightarrow ClCH_2COCl + C_6H_5COCl + HCl$$

Как видно из приведенной схемы, наряду с хлорацетилхлоридом получается также и бензоилхлорид. Эти продукты реакции ввиду значительной разницы в температурах кипения сравнительно легко разделяются дестилляцией. Выделение полученных продуктов может быть осуществлено и следующим образом: вначале отгоняют нижекипящий хлорацетилхлорид, а остаток превращают в бензойную кислоту обработкой водным раствором едкого натра с последующим подкислением полученного раствора натриевой соли бензойной кислотой. Такой способ приготовления хлорацетилхлорида может представлять известный практический интерес лишь в том случае, если получающиеся одновременно бензоилхлорид или бензойная кислота имеют достаточный сбыт в промышленности.

Получение хлоруксусной кислоты и ее производных, в том числе и хлорацетилхлорида, может быть осуществлено также, исходя из трихлорэтилена по следующему способу.

Взаимодействием трихлорэтилена с этилатом натрия получают дихлорвиниловый эфир:

$$ClCH{=}CCl_2 + C_2H_5ONa \rightarrow ClCH{=}CCl \cdot OC_2H_5 + NaCl$$

Последний при действии хлористого водорода присоединяет элементы HCl, превращаясь в трихлорэтиловый эфир, который при по-

[1] Амер. пат. 1805162 (12/V 1931); C., II, 631 (1931).

[2] Rabcewicz-Zubkowsky, Roczniki Chemji, *9*, 523 (1929); C., II, 2766 (1929).

следующем нагревании расщепляется с образованием хлорацетилхлорида и хлористого этила [1]:

$$ClCH{=}CCl \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl \rightarrow ClCH_2CCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$$
$$ClCH_2CCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5 \rightarrow ClCH_2COCl + C_2H_5Cl$$

Исходный дихлорвиниловый эфир может быть превращен и в хлоруксусную кислоту действием большого избытка воды:

$$ClCH{=}CCl \cdot O \cdot C_2H_5 + 2H_2O \rightarrow ClCH_2COOH + HCl + C_2H_5OH$$

или в этиловый эфир монохлоруксусной кислоты, если реакцию осуществлять без избытка воды:

$$ClCH{=}CCl \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O \rightarrow ClCH_2COOC_2H_5 + HCl$$

8. БРОМБЕНЗИЛЦИАНИД

Характеристика как БХВ. Бромбензилцианид относится к числу наиболее сильных лакриматоров. Действующие концентрации его весьма близки к таковым для хлорацетофенона. Слезоточивое действие начинает проявляться уже при концентрации 0,3 *мг/м*³, а непереносимая концентрация составляет 4—5 *мг/м*³.

Бромбензилцианид, полученный впервые (в нечистом виде) еще в 1881 г., был предложен в качестве БХВ уже к самому концу войны 1914—1918 гг. (Францией под названием «camite» и Америкой—«CA»), и, следовательно, боевой проверки это вещество получить не успело, хотя получалось уже в промышленном масштабе.

Обладая высокими качествами лакриматора, вещество это имеет также серьезные недостатки, снижающие его ценность как БХВ. К числу этих недостатков следует отнести его невысокую термическую устойчивость, корродирующее действие на металлы, под влиянием которых оно само изменяется, и сравнительную сложность его промышленного изготовления, связанного к тому же с затратой такого дорогого продукта, как бром.

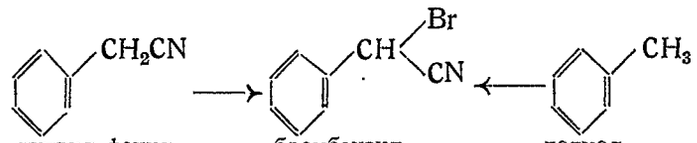
Бромбензилцианид может найти применение в химических снарядах, минах и авиабомбах. Не исключена возможность применения этого БХВ в различных растворителях для заражения местности (особенно в летних условиях). По американским данным, достаточно десятка артиллерийских химических снарядов с бромбензилцианидом на 1 *га*, чтобы обстрелянная площадь стала недоступной для нахождения на ней без противогаза в течение 1 суток. Сочетание малой летучести с действием при небольших концентрациях делает возможным применение этого вещества для такого рода задач. Применение бромбензилцианида в ядовитодымных шашках невозможно вследствие малой термической устойчивости этого вещества, а также в связи с низкой температурой плавления его (технический продукт плавится при 16—22°).

Физические и химические свойства. Бромбензилцианид в чистом виде представляет собой бесцветные кристаллы, плавящиеся при 25,4°

[1] Герм. пат. 222194 (1910) Chem. Ztg., *35*, 1053 (1911).

(некоторые авторы приводят также и другие величины для $t°$ пл., а именно: 29°, 25—25,3°) [1]. Вещество это при обыкновенном давлении перегонять нельзя, ибо если его нагревать до 150—160°, то оно разлагается; при 15 *мм* [1] оно перегоняется в пределах 137—139° с незначительным разложением; при 12 *мм* [2] оно кипит при 132—134°.

По своей химической природе бромбензилцианид является нитрилом фенилбромуксусной кислоты и может рассматриваться как производное толуола, у которого в боковой цепи один водород замещен на бром, а другой — на нитрильную группу:



нитрил фенилуксусной кислоты (или цианистый бензил) — бромбензилцианид — толуол

Бромбензилцианид достаточно устойчив в отношении воды, которая на холоду не оказывает на него заметного действия. При кипячении его с водой он незначительно гидролизуется и может даже перегоняться с водяным паром. Водные растворы карбонатов также оказывают на него лишь незначительное действие.

В спиртовой среде его реакция со щелочами протекает значительно легче; например, при нагревании со спиртовым раствором едкого кали образуется соль дифенилмалеиновой кислоты. Подкислением полученного раствора выделяют ангидрид дифенилмалеиновой кислоты [3] (кристаллы с $t°$ пл. 153°):

$$2C_6H_5CHBrCN + 4KOH \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-C-COOK \\ \| \\ C_6H_5-C-COOK \end{matrix} + 2KBr + 2NH_3$$

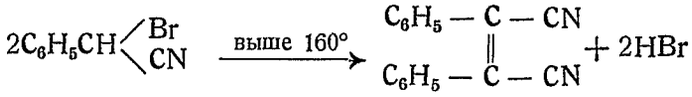
$$\begin{matrix} C_6H_5-C-COOK \\ \| \\ C_6H_5-C-COOK \end{matrix} + 2HCl \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5-C-CO \\ \| \\ C_6H_5-C-CO \end{matrix}\!\!>O + H_2O + 2KCl$$

Окислители, как хлорная известь, перманганат, с трудом разрушают это вещество.

Бромбензилцианид весьма неустойчив в отношении действия металлов, в присутствии которых разлагается; сами металлы подвергаются при этом коррозии. Это создает известные затруднения при выборе материала для производственной аппаратуры, а также при снаряжении им снарядов, внутренняя поверхность которых в этом случае должна защищаться специальными покрытиями (эмаль, специальные лаки, стеклянные футляры и т. п.).

[1] Anon, Gasschutz und Luftschutz, *2*, 264 (1932); J. prakt. Chem., *119*, 108 (1928).
[2] Steinkopf, Herold, B., *53*, 1144 (1920).
[3] Reimer, B., *14*, 1797 (1881).

При нагревании выше 160° бромбензилцианид разлагается, причем имеет место выделение бромистого водорода и образование дицианстильбена[1] (динитрила дифенилмалеиновой кислоты), кристаллов с $t°$ пл. 158—159°:

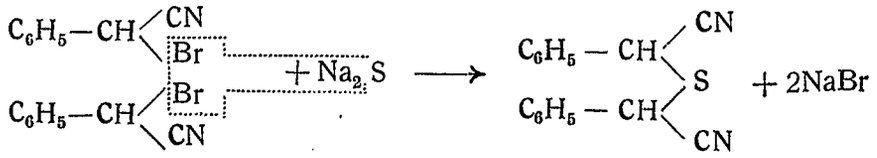


Наряду с дицианстильбеном при этом образуются и другие смолистые вещества.

Спиртовой раствор сернистого натрия энергично реагирует с бромбензилцианидом уже на холоду. В качестве продуктов этой реакции выделены ди(фенилацетонитрил)-сульфид (I) — желтоватые кристаллы с $t°$ пл. 150—152°, дицианстильбен — $t°$ пл. 158—159° (II) и фенилацетонитрилмеркаптан (III) в виде густой жидкости, медленно выделяющей кристаллы с $t°$ пл. 101°, имеющие удвоенный молекулярный вес.

Реакция эта может быть использована для разрушения («дегазации») бромбензилцианида.

Происходящие при этой реакции процессы могут быть представлены следующими схемами:



II. $Na_2S + H_2S \longrightarrow 2NaSH$

При взаимодействии роданистого аммония и бромбензилцианида в спиртовой среде был выделен фенилацетонитрилроданид (цианбензилроданид) в виде белых кристаллов с $t°$ пл. 63—65°:

$$C_6H_5CHBrCN + NH_4SCN \longrightarrow C_6H_5CHCN(SCN) + NH_4Br$$

Способы получения бромбензилцианида. Бромбензилцианид получается бромированием цианистого бензила при повышенной температуре:

$$C_6H_5CH_2CN + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBrCN + HBr$$

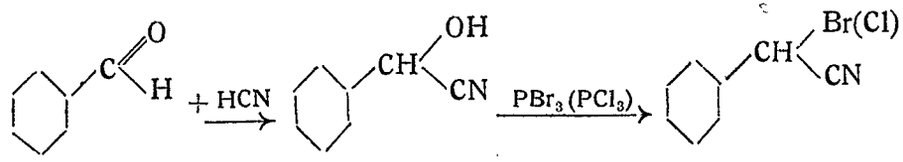
[1] Reimer, B., *14*, 1798 (1881).

Этим путем он был получен впервые еще в 1881 г. Реймером[1], которому, однако, не удалось выделить вещество в чистом виде. Бромбензилцианид получается также при действии бромциана на цианистый бензил в присутствии этилата натрия в спиртовой среде[2]:

$$C_6H_5CH_2CN + BrCN + C_2H_5ONa \rightarrow C_6H_5CHBrCN + NaCN + C_2H_5OH$$

Бромбензилцианид может быть приготовлен аналогично хлорбензилцианиду, исходя из бензальдегида[3].

Действием HCN на альдегид или NaCN на бисульфитное соединение альдегида последний превращается в оксинитрил, который при действии бромидов (или хлоридов) фосфора дает бромбензилцианид (соответственно — хлорбензилцианид). Реакции эти могут быть изображены следующей схемой:

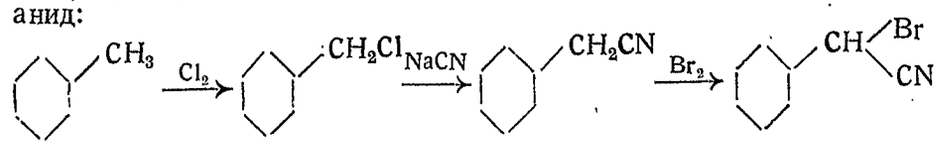


Технологический метод получения бромбензилцианида основан на следующем цикле реакций:

а) Хлорированием толуола получают хлористый бензил.

б) Хлористый бензил превращается действием NaCN (или KCN) в цианистый бензил.

в) Бромированием цианистого бензила получают бромбензилцианид:



В последующем изложении будут описаны все стадии этого процесса, исходя из толуола, с краткой физико-химической характеристикой промежуточных продуктов — хлористого бензила и цианистого бензила.

9. ХЛОРИСТЫЙ БЕНЗИЛ

Физические и химические свойства. Хлористый бензил в чистом остоянии представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с довольно резким запахом, вызывающим слезотечение. Температура кипения при обыкновенном давлении 179°. Температуры кипения при различном давлении приводятся в табл. 62 (данные Кальбаума)[4].

[1] Reimer, B., *14*, 1797 (1881); Steinkopf, Mieg, Herold, B., *53*, 1144 (1920).

[2] Braun, B., *36*, 2652 (1903).

[3] Michael, Jeanprêtre, B., *25*, 1679 (1892).

[4] Kahlbaum, Температуры кипения и давление, стр. 34, Лейпциг (1885).

При сильном охлаждении он затвердевает и плавится затем при —43,2°.

Удельный вес при различных температурах[1]: $d\ ^{5}_{5} = 1,1125$; $d^{10}_{10} = 1,1081$; $d^{15}_{15} = 1,1040$; $d^{20}_{20} = 1,002$; $d^{25}_{25} = 1,0967$.

Таблица 62

p мм Hg	92	62	40	26,7	17	8,16
t° кип.	106,2°	98,8°	89,9°	81,8°	73,9°	63,0°

Скрытая теплота парообразования 90 *ккал/кг*[2].

Молекулярная теплота горения[3] при постоянном объеме равна 885,7 *ккал*, а при постоянном давлении 886,6 *ккал*; удельная теплоемкость равна 0,3768 *ккал/кг*.

Хлористый бензил практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в органических растворителях, смешиваясь с большинством из них во всех отношениях.

Химические свойства хлористого бензила обусловливаются, главным образом, наличием сравнительно подвижного галоида при углероде боковой цепи; во многих своих реакциях он напоминает галоидопроизводные алифатического ряда.

1) Вода на холоду практически не оказывает гидролизующего действия на хлористый бензил. При продолжительном кипячении с водой, лучше в присутствии карбонатов щелочно-земельных металлов, образуется бензиловый спирт — жидкость с *t°* кип. 205°:

$$C_6H_5CH_2Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5CH_2OH + HCl$$

2) Подвижность галоида в хлористом бензиле проявляется в большом количестве обменных реакций, из которых укажем следующие:

При нагревании хлористого бензила с цианистым натрием (или KCN) в водно-спиртовой среде получается цианистый бензил:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaCN \rightarrow C_6H_5CH_2CN + NaCl$$

С иодистым калием в спиртовой среде образует иодистый бензил[4] — кристаллы с *t°* пл. 24°:

$$C_6H_5CH_2Cl + KJ \rightarrow C_6H_5CH_2J + KCl$$

Пары этого вещества вызывают слезотечение.

При действии спиртового раствора роданистого аммония или калия образуется роданистый бензил[5]—призматические кристаллы с *t°* пл. 41°:

$$C_6H_5CH_2Cl + NH_4SCN \rightarrow C_6H_5CH_2SCN + NH_4Cl$$

С сернистым натрием в спиртовой среде при нагревании получается дибензилсульфид[6] — бесцветные кристаллы.

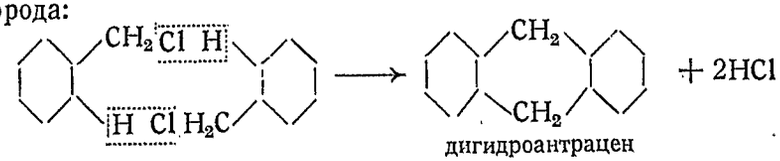
[1] Perkin, Soc., *69*, 1203.
[2] Ullman, Enzyclopedie der technischen Chemie.
[3] Schmidlin, C. r., *136*, 1561.
[4] Kumpf, A., *224*, 126 (1884).
[5] Barbaglia, B., *5*, 689 (1872).
[6] Märker, A., *136*, 88 (1865).

При нагревании со спиртовым раствором аммиака образует бензиламин[1] — бесцветная жидкость основного характера с *t°* кип. 183°. Наряду с бензиламином при этой реакции получаются ди- и трибензиламины:

$$C_6H_5CH_2Cl + 2NH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2NH_2 + NH_4Cl$$

3) Хлористый бензил неустойчив в отношении действия металлов, под влиянием которых, в особенности при повышенной температуре, он изменяется с образованием сложных смесей труднолетучих соединений (осмоление).

Установлено, например, что при нагревании хлористого бензила с цинковой пылью наступает бурная реакция, сопровождающаяся выделением HCl и образованием сложной смеси, из которой выделены толуол, антрацен, фенилтолилметан и др.[2] Аналогичные явления имеют место и при нагревании бензилхлорида с хлористым алюминием[3]. В основе этих процессов, повидимому, лежит способность молекул хлористого бензила в присутствии ряда металлов (в особенности железа и алюминия) и их галоидоводородных солей вступать во взаимодействие по типу реакции Фриделя и Крафтса. При этом каждая молекула хлористого бензила участвует в этой реакции в качестве галоидалкила и в качестве ароматического углеводорода, отдающего атом водорода:



дигидроантрацен

Дигидроантрацен, превращаясь в антрацен, отдает водород, способный восстановить хлористый бензил до толуола. Этими реакциями можно объяснить появление в реакционной смеси антрацена, толуола, фенилтолилметана и др.

При нагревании хлористого бензила с порошком металлической меди имеет место конденсация двух молекул хлористого бензила по типу реакции Вюрца-Фиттига с образованием дибензила[4] — кристаллов с *t°* пл. 52°:

$$2C_6H_5CH_2Cl + Cu \rightarrow C_6H_5CH_2 \cdot CH_2C_6H_5 + CuCl_2$$

Аналогичная реакция протекает при действии металлического натрия на эфирный раствор хлористого бензила.

Как показали Ушаков и Кон[5], хлористый бензил при воздействии $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, Fe, Zn, Al конденсируется с почти количественными выходами, образуя светопостоянные смолы, плавящиеся при 70—100°. Эти смолы могут быть использованы в масляно-ла-

[1] Canizzaro, A., *134*, 128.
[2] Prost, Bull. (2), *46*, 248.
[3] Perkin, Soc., *37*, 726.
[4] Onufrowicz, B., *17*, 836.
[5] Журн. прикл. хим., *3*, 69—79 (1930).

ковом производстве. По данным Якобсона [1], хлористый бензил (1 мол.) в присутствии хлористого алюминия (0,005 мол.) уже при комнатной температуре в течение 20 мин. превращается в твердую смолообразную массу. Реакция сопровождается выделением хлористого водорода. Получающимся продуктам конденсации приписывается формула $(C_7H_6)x$, причем предполагается, что молекула состоит из углеводородной цепи, содержащей группу — $C_6H_4 \cdot CH_2$ — в качестве структурной единицы. Аналогичные превращения хлористый бензил претерпевает также под влиянием $FeCl_3$ и $SnCl_4$, но реакции в этом случае протекают медленнее.

4) При энергичном окислении хлористого бензила (например, хромовой смесью) образуется бензойная кислота. Действием же слабых окислителей хлористый бензил можно превратить в бензальдегид. Эта реакция находит себе некоторое применение в технике. В качестве таких окислителей применялся вначале азотнокислый свинец $Pb(NO_3)_2$, который впоследствии с успехом был заменен более доступным азотнокислым кальцием $Ca(NO_3)_2$.

Реакция эта может быть изображена следующей схемой:

$$C_6H_5CH_2Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5CH_2OH + HCl$$
$$Pb(NO_3)_2 + 2HCl \rightarrow PbCl_2 + 2HNO_3$$
$$C_6H_5CH_2OH + O \rightarrow C_6H_5COH + H_2O$$

Процесс протекает, следовательно, в следующие фазы: вначале происходит гидролиз хлористого бензила до бензилового спирта, который далее окисляется до бензальдегида за счет азотной кислоты, выделяющейся из азотнокислых солей кальция или свинца действием образующейся при гидролизе соляной кислоты. Выход бензальдегида составляет при этом 60% теории, считая на хлористый бензил; одновременно получается около 10% бензойной кислоты.

Бензальдегид может быть получен также при пропускании смеси паров хлористого бензила, воды и избытка воздуха над катализатором V_2O_5 при температуре 360° [2]:

$$C_6H_5CH_2Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5CH_2OH + HCl$$
$$C_6H_5CH_2OH + O \rightarrow C_6H_5COH + H_2O$$

Выход бензальдегида достигает 74% теории при одновременном получении до 10% бензойной кислоты.

5) С натриевыми солями органических кислот хлористый бензил образует сложные бензиловые эфиры по общей реакции:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaOOC \cdot R \rightarrow C_6H_5CH_2OOCR + NaCl$$

Подобные эфиры находят применение в парфюмерной промышленности в качестве душистых веществ[3].

[1] Jacobson, Am. Soc., *54*, 1513 (1932).
[2] Шорыгин, Журн. прикл. хим., *2*, 149 (1929).
[3] См. Исагулянц, Синтетические душистые вещества, стр. 322, 325, 341, Гизлегпром (1936).

Бензиловый эфир муравьиной кислоты (бензилформиат). Бесцветная жидкость с фруктовым запахом, $t°$ кип. 84 — 85° при 10 *мм*. Применяется для отдушки туалетных мыл. Получается нагреванием хлористого бензила с муравьинокислым натрием и муравьиной кислотой.

Бензиловый эфир уксусной кислоты (бензилацетат). Бесцветная жидкость, $t°$ кип. 216°, с сильным запахом, несколько напоминающим запах жасмина. Получается с хорошим выходом при нагревании хлористого бензила с уксуснокислым натрием или из бензилового спирта при нагревании его с уксусным ангидридом.

Бензиловый эфир бензойной кислоты (бензилбензоат). Низкоплавящееся вещество со слабым запахом; $t°$ пл. 21°, $t°$ кип. 323—324°. Бензилбензоат может быть получен из хлористого бензила и из бензойнокислого калия. Находит применение в парфюмерии как растворитель для некоторых труднорастворимых душистых веществ, а также в качестве пластификатора для целлюлозных лаков.

6) С алкоголятами и фенолятами хлористый бензил реагирует с образованием простых бензиловых эфиров по общей реакции:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaOR \rightarrow C_6H_5CH_2OR + NaCl$$

Некоторые бензиловые эфиры находят применение в парфюмерной промышленности, например, бензил-изоамиловый эфир.

Бензил-этиловый эфир $C_6H_5CH_2OC_2H_5$ — жидкость с $t°$ кип. 185°.

Бензил-изоамиловый эфир $C_6H_5CH_2OC_5H_{11}$ — жидкость с $t°$ кип. 234—236°; обладает приятным устойчивым запахом и применяется в значительных количествах для отдушки туалетных мыл. По способу, разработанному на Экспериментальном заводе ТЭЖЭ, готовится с хорошими выходами (80—83%) из хлористого бензила действием на него изоамилового спирта в присутствии твердого едкого натра[1].

7) Значительный практический интерес с точки зрения потребления хлористого бензила представляют бензиловые эфиры целлюлозы (бензилцеллюлоза), находящие себе в последнее время все расширяющееся применение в промышленности лаков и пластических масс. Бензилцеллюлоза получается действием хлористого бензила на щелочную целлюлозу при нагревании до 90—100° в течение 7—8 час. [2]

Приводим еще некоторые реакции хлористого бензила. С бензолом в присутствии безводного хлористого алюминия вступает в реакцию Фриделя и Крафтса с образованием дифенилметана и некоторых других продуктов [3]:

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_2CH_2 + HCl$$

[1] Исагулянц, Синтетические душистые вещества, стр. 147, Гизлегпром (1936).
[2] Подробно о простых эфирах целлюлозы, в частности о бензилцеллюлозе, см. специальные руководства, например: С. Н. Ушаков, Пластические массы из эфиров целлюлозы, Госхимиздат (1933).
[3] Olivier, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *45*, 817 (1926).

При действии металлического натрия на смесь хлористого бензила и треххлористого мышьяка в эфирном растворе образуется трибензиларсин [1]:

$$3C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 6Na \rightarrow (C_6H_5CH_2)_3As + 6NaCl$$

Хлористый бензил способен вступать в реакции замещения в бензольном ядре, например, нитруется при действии дымящей азотной кислоты с образованием смеси изомеров орто-, мета- и паранитробензилхлоридов [2]. При действии хлора в присутствии иода в качестве катализатора имеет место вступление галоида в ядро с образованием *п*-хлорбензилхлорида в виде кристаллических игл с t° пл. 29° и t° кип. 214°. Пары этого вещества действуют раздражающе на глаза[3].

Способы получения хлористого бензила

1) Хлористый бензил получается хлорированием толуола в боковой цепи газообразным хлором:

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

Этот способ применяется для промышленного изготовления хлористого бензила и будет подробнее разобран далее.

2) Хлористый бензил может быть получен также действием на толуол сульфурилхлорида в качестве хлорирующего реагента [4]:

$$C_6H_5CH_3 + SO_2Cl_2 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + SO_2 + HCl$$

По этому способу 200 частей толуола и 180 частей хлористого сульфурила нагревают при слабом кипении смеси. При этом около 50% взятого толуола превращается в хлористый бензил, который отделяется от не прореагировавшего толуола перегонкой смеси. Способ этот дороже предыдущего и поэтому не получил распространения в технике.

3) Значительный интерес представляет способ получения хлористого бензила, исходя из бензола. Этот способ основан на введении хлорметильной группы (—CH_2Cl) в бензольное ядро путем конденсации дихлорметилового эфира с бензолом в присутствии конденсирующих агентов, как $ZnCl_2$ и др.[5]:

$$2C_6H_6 + ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl \rightarrow 2C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

Аналогично, но несколько медленнее, протекает реакция и с монохлорметиловым эфиром:

$$C_6H_6 + ClCH_2 \cdot O \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + CH_3OH$$

Как показали подробные работы Бланка[6], вместо моно- и дихлорметиловых эфиров для осуществления этих реакций можно пользоваться параформальдегидом или даже формалином в присутствии конденсирующих агентов ($ZnCl_2$, $SnCl_4$) при одновременном пропускании в реакционную смесь хлористого водорода. В качестве промежуточной стадии этого процесса, повидимому, имеет место образование дихлорметилового эфира, реагирующего далее с ароматическим углеводородом:

$$2HCOH + 2HCl \rightarrow ClCH_2 \quad O \cdot CH_2Cl + H_2O$$

Высказывается также предположение о промежуточном образовании нестойкого хлорметилового спирта:

$$HCOH + HCl \rightarrow ClCH_2OH$$

$$ClCH_2OH + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

Эта реакция распространяется также и на производные бензола, являясь таким образом общим методом введения группы —CH_2Cl в ароматическое ядро.

По данным Бланка, при действии параформальдегида и HCl на бензол в присутствии $ZnCl_2$ получается хлористый бензил с выходом около 80%.

Интересно отметить, что этот способ вызвал даже предложения получать толуол из бензола путем восстановления хлористого бензила, полученного по указанному способу из бензола [1].

4) Хлористый бензил может быть получен также действием хлористого водорода или концентрированной соляной кислоты на бензиловый спирт:

$$C_6H_5CH_2OH + HCl \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

Способ этот не представляет, однако, практического интереса, поскольку бензиловый спирт как раз получают гидролизом хлористого бензила.

Хлорирование толуола (химизм и условия процесса). Как уже было указано ранее, технологический способ получения хлористого бензила основан на хлорировании толуола газообразным хлором в условиях, способствующих введению галоида в боковую цепь:

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

Условия эти, как известно, следующие: повышенная температура, отсутствие катализаторов, направляющих галоид в ядро (Fe, Al, Sb, $FeCl_3$, $AlCl_3$), освещение реакционной массы лучами солнца или искусственных источников света, богатых ультрафиолетовыми лучами.

В связи с технологическими трудностями, связанными с освещением реакционной смеси, подробно изучалась роль света в этой реакции. Установлено, что при освещении происходит заметное ускорение процесса, но что при соблюдении прочих условий, в частности при повышенной температуре, реакция протекает достаточно хорошо и в темноте. Поэтому в промышленности хлорирование ведут в металлической аппаратуре без какого-либо освещения реакционной смеси.

Весьма существенным является отсутствие катализаторов, способствующих ориентации галоида в ядро, ибо в присутствии подобных ве-

[1] Michaelis, Paetow, A., *233*, 62.
[2] Hollemann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *33*, 1 (1914); Van der Laden, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (4), *50*, 1105 (1931).
[3] Beilstein, Kuhlberg, Neuhof, A., *146*, 320.
[4] Герм. пат. 139552.
[5] Henry, Stephen, Short, Soc., *117*, 510 (1920).
[6] Blanc, Bull., *33*, 313 (1923).

[1] Герм. пат. 509149 (1931); С., I, 360 (1931).

ществ даже в небольших количествах реакция направляется главным образом в сторону образования хлортолуолов ($ClC_6H_4CH_3$). Это обстоятельство весьма ограничивает выбор материала для аппаратуры. В технике для этой цели пользуются свинцом. При этом, однако, надо иметь в виду, что свинец должен быть чистый, свободный от таких примесей, как Sb, Fe, Sn, Cu и др. Практически при нормальной работе в свинцовой аппаратуре из чистого свинца наряду с хлористым бензилом получаются лишь незначительные количества замещенных в ядре изомеров. Рекомендуется также работать в эмалированной аппаратуре.

Что касается температурных условий, то в результате многочисленных исследований установлено, что оптимальной температурой для получения хлористого бензила является приблизительно 105—110°.

Имеются также указания, что присутствие значительных количеств хлористого свинца при повышенной температуре (100°) благоприятствует ориентации хлора в ядро[1], поэтому при хлорировании толуола в свинцовой или освинцованной аппаратуре рекомендуется тщательно избегать условий (главным образом, присутствия воды), могущих привести к образованию больших количеств хлористого свинца.

Работа, проведенная в лаборатории Рубежанского отделения НИОПИК[2], показала, что при работе в аппаратуре из свинца, содержащего даже незначительное количество примесей Fe, Sb, Sn и др., получаются неудовлетворительные результаты. Там же установлено, что после предварительной обработки такого свинца хлористой серой при нагревании хлорирование толуола протекает значительно лучше и приводит к удовлетворительным выходам хлористого бензила.

Во многих технологических рецептах получения хлористого бензила рекомендуется прибавлять при хлорировании толуола в качестве катализаторов хлориды фосфора (PCl_3, PCl_5), серу или хлористую серу[3]. Роль таких катализаторов совершенно неясна, и, как показали некоторые исследования [4], добавки этих веществ не оказывают заметного влияния на процесс и являются излишними. Подобные добавки создают лишь дополнительные трудности, заключающиеся в том, что по окончании хлорирования требуются промывка водой для удаления катализатора и последующая сушка сырого продукта перед перегонкой.

В некоторых рецептах рекомендуется прибавление хлоридов серы или фосфора лишь один раз при новой загрузке толуола после перерыва в работе аппаратуры. Такого рода добавки, повидимому, имеют задачей способствовать тщательной осушке аппаратуры.

По данным американского патента [5], предложено вести хлорирование толуола газообразным хлором в присутствии соды (50% по весу от толуола) при температуре 60—70° и энергичном перемешивании. По утверждению патента, в этих условиях хлорирование идет в боковой цепи и не опасно в смысле влияния катализаторов, направляющих галоид в ядро (Fe). Предполагается, что хлорирование идет за счет образующейся HClO (из $NaClO + CO_2 + H_2O$).

При более подробном исследовании [6] действия хлорноватистой кислоты на толуол установлено, что в зависимости от условий образуются продукты замещения хлором как в боковой цепи, так и в ядре. В присутствии солей железа и меди происходит замещение в ядре; при повышенной температуре происходит галоидирование в боковой цепи.

[1] Wahl, Normand, Vermeylen, Bull (4), *31*, 570 (1922).
[2] Николюк, Журнал прикл. хим., *7*, 546 (1934).
[3] Freund, Ch. Ztg., *51*, 803 (1927); Paul Sors, Ch. Ztg., *57*, 321 (1933).
[4] Bergel, B., *59*, 153 (1926); Николюк, Журнал прикл. хим., *7*, 546 (1934); ср. Гаттерман-Виланд, Практикум по органической химии, стр. 80, Хим. изд. (1930).
[5] Амер. пат. 1384909.
[6] Clark, Chem. News, *143*, 265 (1931); C. A., *26*, 1591 (1932).

Следует также указать на способы непрерывного хлорирования толуола при освещении, предложенные в некоторых американских патентах [1]. По данным этих патентов, процесс осуществляется следующим образом:

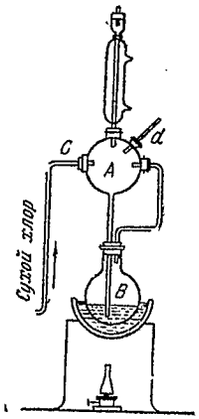
Реактором служит вертикальная стеклянная труба длиной около 10 *м* и диаметром 150 *мм*, наполненная стеклянными кольцами Рашига. Труба освещается через каждый метр 200-ватными электрическими лампами. Толуол, предварительно нагретый до 80—100°, непрерывно вводится сверху, а газообразный хлор подается снизу. При соответствующем регулировании количеств взаимодействующих веществ реакция протекает быстро и не требует дополнительного нагревания. Хлор используется почти полностью. Образующийся при реакции хлористый водород отводится с верхнего конца трубы, а жидкий продукт реакции, содержащий около 57% хлористого бензила в смеси с не прореагировавшим толуолом, непрерывно отбирается снизу. Производительность такого аппарата составляет около 800 *кг* хлористого бензила в сутки.

При хлорировании толуола наряду с образованием хлористого бензила имеет место дальнейшее замещение атомов водорода боковой цепи с образованием бензальхлорида (хлористого бензилидена) и бензотрихлорида:

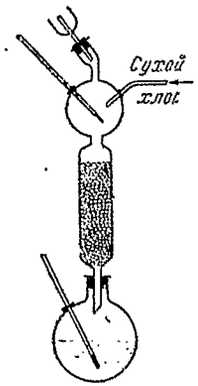
$$C_6H_5CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow C_6H_5CHCl_2 + HCl$$

$$C_6H_5CHCl_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5CCl_3 + HCl$$

Эти вещества являются нежелательными примесями к хлористому бензилу, поэтому необходимо вести процесс таким образом, чтобы образование этих примесей было минимальным. На практике это достигается тем, что хлорирование ведут не до полного использования толуола, а останавливают процесс, когда прореагирует приблизительно $^2/_3$ взятого толуола. Полученный хлористый бензил отделяется от не прореагировавшего толуола и других примесей перегонкой. Отогнанный толуол вновь возвращается в процесс для дальнейшего хлорирования.



Фиг. 27.



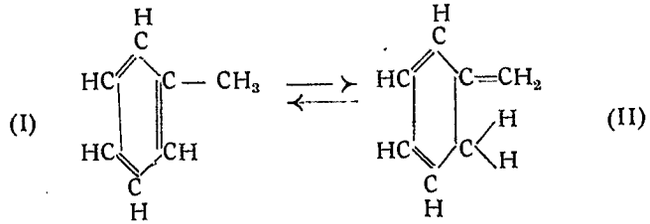
Фиг. 28.

Стремление избежать нежелательных процессов дальнейшего хлорирования хлористого бензила привело Курсанова [2] к специальной конструкции (фиг. 27) лабораторного прибора, в котором хлорирование толуола идет в парах в стеклянном шаре *A*. Образующийся хлористый бензил, конденсируясь, стекает в нижнюю колбу *B* и вследствие более высокой температуры кипения удаляется практически из сферы реакции. Этот же принцип положен в основу конструкции прибора, в котором Н. Д. Зелинский и Максоров [3] (фиг. 28) осуществляли хлорирование ксилола. Выполнение металлического аппарата подобной конструкции для хлорирования толуола в парах не лишено интереса.

Наиболее вероятное объяснение механизма реакции галоидирования толуола вытекает из предположения П. П. Шорыгина [4], принимающего на основании ряда

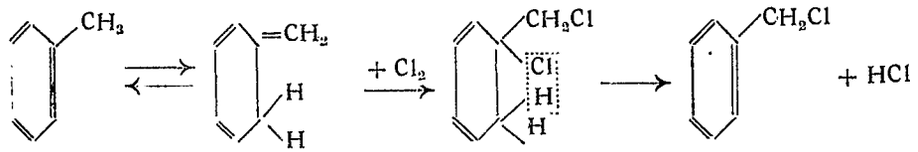
[1] Амер. пат. 1828858, 1828859 (1932); C., I, 1575 (1932).
[2] Курсанов, Журн. РФХО, *38*, 1304 (1906); ср. диссерт. Н. И. Курсанова «Исследования в области циклических соединений», Москва 1915.
[3] Зелинский и Максоров, Журн. Х. П., *1*, № 5—6, 4 (1925).
[4] Шорыгин, Журн. РФХО, *58*, 567 (1926).

химических и физических свойств толуола возможность существования последнего в двух таутомерных формах (I) и (II):

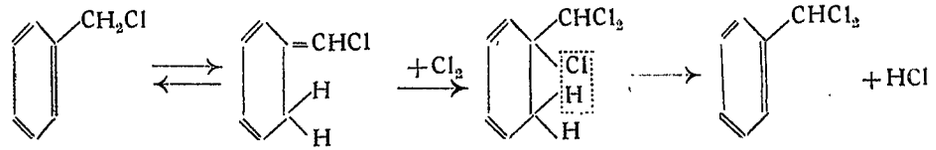


(I) (II)

По предположению Шорыгина, «при обыкновенной температуре и в темноте равновесие нацело сдвинуто в сторону обычной формы (I). С притоком энергии извне (в виде тепла или света) происходит таутомеризация толуола в высокоактивную форму (II), обладающую большей ненасыщенностью и большим запасом энергии, делающим эту форму неустойчивой и весьма способной к реакциям. С этой точки зрения становится понятной роль нагревания и освещения в реакции хлорирования (галоидирования) толуола, которую можно рассматривать как последовательный процесс присоединения двух атомов галоида по месту наружной двойной связи таутомерной формы толуола (II) с последующим отщеплением элементов HCl и образованием хлористого бензила»:



Хлористый бензил в свою очередь может быть представлен в таутомерной форме, и тогда дальнейшее замещение атомов водорода боковой цепи на галоиды с образованием хлористого бензилидена и бензотрихлорида можно рассматривать как повторение описанного процесса:



Следует, однако, отметить, что вопрос о существовании таутомерных форм толуола не получил еще строгого экспериментального подтверждения.

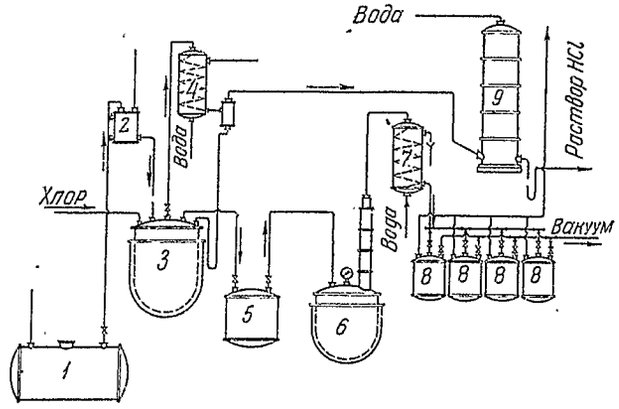
Схема производства хлористого бензила

Исходными материалами для производства хлористого бензила служат толуол и хлор. Качество конечного продукта в значительной мере зависит от степени чистоты исходных материалов. Для хлорирования применяется технический толуол, получаемый при коксовании угля, отвечающий стандарту (ОСТ 464), который требует, чтобы продукт был бесцветным и прозрачным; удельный вес при 15° 0,870 ± 0,002; пределы кипения 109—111°, причем в пределах 1° должно перегоняться не менее 95% по объему.

Получение хлористого бензила складывается из следующих двух основных операций: 1) хлорирование толуола, 2) перегонка продукта реакции (см. фиг. 29).

Толуол из сборника *1* подается с помощью насоса в мерник *2*, откуда поступает в реактор. Хлор из баллонов или цистерны, установленной на весах, поступает в испаритель для жидкого хлора, откуда в газообразном виде после осушки серной кислотой подается в реактор *3* через изогнутую дырчатую трубу (барбатер), доходящую почти до дна.

Реактор представляет собой железный сосуд, выложенный изнутри свинцом, с железной освинцованной крышкой. Крышка реактора снабжена штуцерами для загрузки толуола, подачи хлора, для соединения с обратным холодильником и отвода выделяющегося хлористого водорода, для гильзы термометра. Обогрев производится с помощью паровой рубашки или свинцового змеевика.



Фиг. 29. Схема производства хлористого бензила.

1 — сборник для толуола, *2* — мерник для толуола, *3* — реактор, *4* — холодильник, *5* — сборник для сырого продукта, *6* — перегонный куб, *7* — холодильник, *8* — приемники для различных фракций дестиллята, *9* — колонка для поглощения хлористого водорода.

Процесс ведут при температуре 105—110°. При загрузке 1000 *л* толуола хлорирование продолжается около 12—16 часов. Конец реакции контролируется по удельному весу пробы. Хлорирование прекращают, когда удельный вес жидкости достигает 1,015—1,016, что отвечает смеси, содержащей около 60—65% прохлорированного толуола. По окончании хлорирования рекомендуется провести продувку реакционной смеси пропусканием через нее воздуха для удаления остатков хлористого водорода. Выделяющийся в процессе реакции хлористый водород и пары толуола поступают в свинцовый трубчатый или змеевиковый холодильник *4*, где толуол конденсируется и стекает затем обратно в реактор, а хлористый водород, освобождаясь от капелек толуола, поглощается далее в специальной керамиковой колонке *9* водой, образуя довольно чистую соляную кислоту. Утилизация соляной кислоты повышает рентабельность производства.

Полученный после хлорирования сырой продукт подается в перегонный куб *6* для фракционной перегонки. Дестилляционная система состоит из железного, выложенного изнутри свинцом перегонного куба, снабженного колонкой с кольцами Рашига и дефлегматором, холодильника *7* и нескольких приемников *8*.

Перегонка ведется при небольшом разрежении (670—700 *мм*). Обогрев перегонного куба осуществляется с помощью паровой рубашки. Если поверхность нагрева паровой рубашки недостаточна, можно дополнительно нагревать змеевиком.

Отбор фракций контролируется по удельному весу и температуре кипения.

1-я	фракция	отбирается	до	удельного	веса	0,95
2-я	»	»	»	»	»	0,95—1,11
3-я	»	»	»	»	»	1,11—1,13
4-я	»	»	»	»	»	выше 1,13

1-я фракция, состоящая главным образом из не прореагировавшего толуола, вновь возвращается на хлорирование; 2-я и 4-я фракции подвергаются вторичной перегонке для отделения содержащегося в них хлористого бензила; 3-я фракция представляет собой технический хлористый бензил. Для получения более чистого продукта требуется вторичная перегонка.

Остатки в кубе после перегонки представляют собой довольно вязкую массу, содержащую наряду со всевозможными продуктами конденсации хлористого бензила также некоторые количества хлористого бензилидена и бензотрихлорида. Эти остатки вместе с остатками после вторичной перегонки 2-й и 4-й фракций могут быть использованы для переработки в бензойную кислоту.

Выход перегнанного хлористого бензила в среднем составляет 70—75% теории, считая на затраченный толуол. На 1 *т* готового продукта расходуется около 1,1 *т* толуола и 0,9 *т* хлора.

В качестве тары для хлористого бензила служат стеклянные или керамиковые бутыли. Имеются указания на возможность хранения хлористого бензила и в железной таре, но при этом рекомендуется прибавление к продукту твердой соды.

10. ЦИАНИСТЫЙ БЕНЗИЛ

(Получение и физико-химическая характеристика)

Технологический метод получения цианистого бензила основан на реакции между хлористым бензилом и цианистым натрием или калием:

$$C_6H_5CH_2Cl + NaCN \rightarrow C_6H_5CH_2CN + NaCl$$

Важнейшими условиями при осуществлении этого процесса являются: а) создание гомогенной реакционной среды, б) сравнительная чистота исходных материалов.

Реакция между твердой цианистой солью и жидким хлористым бензилом протекает, естественно, неудовлетворительно. В равной мере неудовлетворительные результаты получаются при проведении этой реакции в водной среде или в среде какого-либо безводного органического растворителя, ибо цианистый натрий, хорошо растворяясь в воде, почти совершенно нерастворим в органических растворителях, а хлористый бензил, обладая хорошей растворимостью в органических веществах, практически нерастворим в воде. Поэтому на практике

осуществляют эту реакцию в водно-спиртовой среде, добиваясь соответствующей дозировкой воды и спирта создания по возможности гомогенной реакционной среды. Однако и в этих условиях смесь не всегда остается гомогенной, так как образующийся NaCl уменьшает взаимную растворимость обоих слоев реакционной смеси. Поэтому весьма существенным является применение интенсивного перемешивания, что способствует лучшему соприкосновению реагирующих веществ.

Второе требование—сравнительной чистоты исходных материалов—основано на следующем. Наличие в исходном хлористом бензиле значительной примеси полихлоридов, например; хлористого бензилидена ($C_6H_5CHCl_2$) и бензотрихлорида ($C_6H_5CCl_3$), приводит к образованию бензальдегида и бензойной кислоты, трудно отделимых от основного продукта реакции — цианистого бензила:

$$C_6H_5CHCl_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5COH + 2HCl$$
$$C_6H_5CCl_3 + 2H_2O \rightarrow C_6H_5COOH + 3HCl$$

Кроме того,— выделяющийся при этих побочных реакциях хлористый водород будет вытеснять из цианистых солей свободную синильную кислоту, которая, не вступая в реакцию с хлористым бензилом, будет удаляться из сферы реакции, увеличивая этим самым расход цианистых солей.

Содержание в хлористом бензиле значительных количеств толуола также вредно отражается на процессе. В этом случае затрудняется создание гомогенной среды, что приводит к затягиванию процесса и к уменьшению выходов.

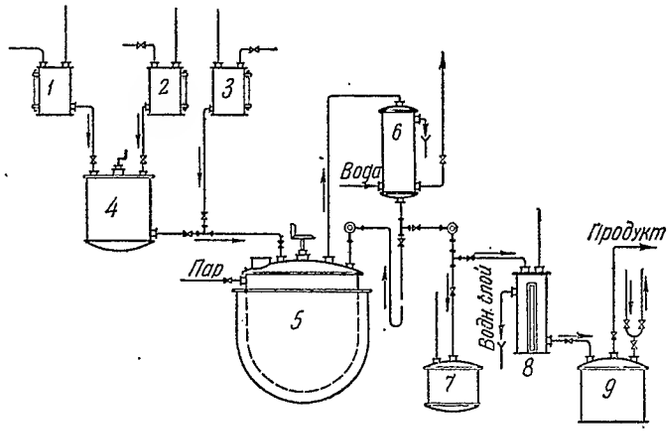
Недостаточная чистота применяемых цианистых солей (примесь карбонатов) в свою очередь способствует гидролизу хлористого бензила, приводящему к образованию бензилового спирта ($C_6H_5CH_2OH$).

Сырой цианистый бензил, полученный в результате реакции между хлористым бензилом и цианистыми солями, содержит все же переменные количества примесей: бензальдегида, бензилового спирта, бензойной кислоты, фенилуксусной кислоты и др. Подобные примеси при последующей реакции бромирования цианистого бензила будут осмоляться и загрязнять конечный продукт. Поэтому сырой цианистый бензил подвергается очистке перегонкой в вакууме.

Схема производства. В реакторе (фиг. 30), представляющем собой чугунный или железный котелок, снабженный мешалкой, паровой рубашкой и обратным холодильником, готовят вначале раствор цианистого натрия в двойном по весу количестве воды. После этого при перемешивании и нагревании прибавляют раствор хлористого бензила в равном по весу количестве спирта. Реакционную смесь продолжают нагревать и перемешивать в течение 3—$3^1/_2$ час., поддерживая температуру смеси около 80°. Во все время реакции включен обратный холодильник, в котором конденсируются пары спирта. Цианистый натрий берется с избытком 15—20% от требуемого по теории количества.

Дальнейшее выделение полученного цианистого бензила можно производить различными путями. По одному способу процесс осуществляется следующим образом:

Вначале из реакционной смеси отгоняют основную массу спирта[1], для чего, продолжая нагревание, переключают обратный холодильник на прямой. Затем при усиленном обогреве с помощью паровой рубашки в смесь пропускают сильную струю острого пара; цианистый бензил перегоняется с водяным паром. В приемнике дестиллят разделяется на два слоя. Перегонку прекращают, когда дестиллят становится прозрачным, т. е. перестают переходить капельки масла цианистого бензила. Ввиду сравнительно невысокой летучести цианистого бензила



Фиг. 30. Схема производства цианистого бензила.

1 — мерник для спирта, *2* — мерник для хлористого бензила, *3* — мерник для воды, *4* — аппарат для растворения хлористого бензила, *5* — реактор, *6* — холодильник, *7* — приемник для водного спирта, *8* — непрерывно действующий разделитель, *9* — сборник цианистого бензила.

с парами воды операция перегонки продолжительна (около 5—6 час.) и, кроме того, в дестиллят переходит значительное количество воды (соотношение воды и цианистого бензила в дестилляте примерно 12:1). После отделения цианистого бензила от водного слоя сырой продукт подвергается перегонке под уменьшенным давлением.

По другому способу выделение цианистого бензила рекомендуют производить следующим образом.

По окончании реакции смесь охлаждают и отделяют верхний слой, состоящий из цианистого бензила и некоторого количества спирта, от нижнего водно-спиртового раствора солей. Полученный таким образом сырой продукт промывается водой и перегоняется затем под уменьшенным давлением.

Чистый цианистый бензил перегоняется хорошо и при обыкновенном давлении ($t°$ кип. 231,7° при 760 *мм*). Однако в присутствии ряда примесей, содержащихся в сыром продукте, такая перегонка протекает неудовлетворительно и сопровождается заметным разложением. Кроме того, высокая температура кипения цианистого бензила создает затруднения в выборе нагревающего агента и метода нагрева

[1] Отогнанный спирт, содержащий около 80% этилового алкоголя, может быть использован для следующей операции с учетом содержащейся в нем воды. Этот спирт может быть также регенерирован ректификацией.

перегоняемой смеси. Поэтому лучше всего пользоваться перегонкой под уменьшенным давлением.

Перегонная система состоит из железного эмалированного перегонного куба с колонкой, холодильника (лучше свинцового) и железных приемников, соединенных с вакуум-насосом. Выбор эмали в качестве материала для перегонного куба обусловлен тем, что сырой продукт обычно содержит еще некоторое количество хлористого бензила, который при высокой температуре под влиянием металлов будет осмоляться и ухудшать условия перегонки.

Первая фракция, состоящая главным образом из остатков спирта, не прореагировавшего хлористого бензила и некоторого количества цианистого бензила, вновь возвращается в процесс; ее прибавляют к новой загрузке хлористого бензила; во 2-й фракции отбирается технический цианистый бензил; остаток в перегонном кубе представляет собой вязкую смолистую массу.

Выход сырого продукта около 80% теории, а технического (перегнанного) цианистого бензила—около 70% теории, считая на затраченный хлористый бензил.

Физико-химическая характеристика. Цианистый бензил в чистом виде представляет собой бесцветную жидкость с характерным ароматическим запахом. Технический продукт обычно имеет желтоватую окраску. Его удельный вес по данным Брюля[1]: $d_4^4 = 1{,}0296$; $d_{15}^{15} = 1{,}0214$; $d_{25}^{25} = 1{,}0154$.

При сильном охлаждении он застывает в кристаллическую массу, плавящуюся затем при—24,6° [2].

Чистые препараты перегоняются без разложения при 231,7° при обыкновенном давлении; $t°$ кип. при 12 *мм* = 107—107,4°. Упругость паров цианистого бензила при различных температурах приводится в табл. 63.

Таблица 6

Температура в °С	30	78,6	99,5	110,5	118	141	159	186	213	232
p мм Hg . .	1,6	3,2	9,1	14,4	19,2	46,1	81,0	199,7	427	760

Молекулярная теплота сгорания при постоянном давлении 1023,8 *ккал*, при постоянном объеме 1023 *ккал*.

По своей химической природе цианистый бензил принадлежит к классу нитрилов, являясь нитрилом фенилуксусной кислоты (фенилацетонитрил). При омылении образует кислоту жирно-ароматического ряда — фенилуксусную кислоту. Омыление цианистого бензила можно производить с помощью серной кислоты, разбавленной небольшим количеством воды, или при помощи водных растворов едких щелочей по схеме:

$$C_6H_5CH_2CN + 2H_2O \rightarrow C_6H_5CH_2COOH + NH_3$$

[1] Brühl, Ph. Ch., *16*, 218.
[2] Schneider, Ph. Ch., *22*. 233.

При омылении серной кислотой образующийся аммиак связывается в виде сернокислой соли, при щелочном же омылении выделяется в свободном виде. При недостаточно энергичном воздействии омыляющего реагента реакция может остановиться на промежуточной стадии образования амида фенилуксусной кислоты:

$$C_6H_5CH_2CN + H_2O \rightarrow C_6H_5CH_2CONH_2$$

Фенилуксусная кислота представляет собой бесцветные кристаллы (листочки) с $t°$ пл. 76,5°, $t°$ кип. 265,5°; обладает приятным (медовым) запахом и находит некоторое применение в парфюмерии. Эфиры фенилуксусной кислоты также обладают приятным запахом и используются в парфюмерной промышленности. Этиловый эфир фенилуксусной кислоты ($C_6H_5CH_2COOC_2H_5$) — бесцветная жидкость с $t°$ кип. 227°.

Для цианистого бензила известно значительное количество всевозможных превращений, которые здесь приводить не будем. Укажем лишь на то, что большинство этих превращений происходит за счет известной подвижности водородных атомов, находящихся при углероде метиленовой группы; эта подвижность обусловлена влиянием фенильного и нитрильного радикалов, связанных с этим углеродом. В присутствии алкоголятов щелочных металлов водороды метиленовой группы способны промежуточно замещаться на металл, а эти металлические производные вступают далее во всевозможные реакции конденсации, подобно, например, металлическим производным ацетоуксусного эфира.

11. БРОМИРОВАНИЕ ЦИАНИСТОГО БЕНЗИЛА

(Получение бромбензилцианида)

Как уже указывалось ранее, бромбензилцианид получается бромированием цианистого бензила по реакции:

$$C_6H_5CH_2CN + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBrCN + HBr$$

Эта на первый взгляд простая реакция требует для успешного осуществления выполнения ряда условий, главнейшие из которых следующие:

а) Взятый для реакции цианистый бензил должен быть достаточно чистым. Большое количество примесей вредно отражается на процессе бромирования и приводит к загрязнению конечного продукта, который трудно поддается очистке и, как правило, никакой очистке и не подвергается.

б) В процессе бромирования необходимо заботиться о возможно более полном удалении из сферы реакции образующегося бромистого водорода, так как последний способен присоединяться к бромбензилцианиду с образованием нежелательного побочного продукта — фенилбромацетимидбромида[1]:

$$C_6H_5CH\begin{cases}Br\\C\equiv N\end{cases} + HBr \rightarrow C_6H_5CH\begin{cases}Br\\CBr=NH\end{cases}$$

[1] Reimer, B., *14*, 1797 (1881). Oppolski, Weinbaum, B., *47*, 1560 (1914).

Это вещество представляет собой кристаллы, плавящиеся около 200° с полным разложением; никаким слезоточивым действием не обладает и является излишним балластом, сильно ухудшающим качество конечного продукта.

Удаление бромистого водорода достигается тем, что бромирование ведут не прибавлением к цианистому бензилу жидкого брома, а пропусканием через реакционную смесь паров брома, смешанных с воздухом. Для этой же цели по окончании реакции смесь дополнительно продувается сжатым воздухом.

в) Весьма существенным является также температурный режим процесса. Низкая температура способствует образованию указанного выше продукта присоединения HBr к бромбензилцианиду. Высокая же температура процесса приводит к образованию больших количеств побочного продукта — дицианстильбена, причем при 150—180° получается почти исключительно дицианстильбен:

$$2C_6H_5CH_2CN + 2Br_2 \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5-C-CN\\ \|\\ C_6H_5-C-CN\end{matrix} + 4HBr$$

Это вещество также является нежелательной примесью, ухудшающей качество конечного продукта.

Оптимальная температура процесса находится в пределах 105—110°. Однако даже при тщательном соблюдении приведенных условий наряду с главным продуктом реакции — бромбензилцианидом — имеет место образование переменных количеств дицианстильбена и фенилбромацетимидбромида, которых получается тем меньше, чем правильнее выдерживался режим процесса.

г) Неустойчивость бромбензилцианида в отношении действия металлов (см. химические свойства, стр. 217) ставит определенные требования к материалу аппаратуры. Лучше всего осуществлять реакцию бромирования в эмалированном реакторе. Имеются также указания на возможность проведения процесса в выложенном изнутри свинцом железном аппарате.

д) При бромировании цианистого бензила можно заметить, что реакция начинается не сразу. Вначале бром почти совершенно не поглощается и не обнаруживается никакого выделения бромистого водорода. Лишь через некоторый промежуток времени (10—15 мин.) начинается реакция, скорость которой затем заметно возрастает. Механизм этой реакции служил предметом ряда исследований, однако до сего времени не выяснен с достаточной точностью. Установлено, что повышение температуры и прибавление в качестве «затравки» некоторого количества готового бромбензилцианида[1] заметно сокращают этот индукционный период реакции.

е) Выделяющийся при реакции бромистый водород, а также проскакивающий непрореагировавший бром необходимо улавливать поглощением водным раствором щелочи. Из такого раствора (бромид-бромат натрия) бром может быть регенерирован с выходом до 90%, что повысит рентабельность всей установки.

[1] Steinkopf, Herold, B., *53*, 1144 (1920).

Приведенные выше условия проведения реакции дают уже представление об основных чертах установки, необходимой для осуществления этого процесса в техническом масштабе.

В железный эмалированный реактор, снабженный паровой рубашкой для нагревания, загружают цианистый бензил и «затравку» готового бромбензилцианида в количестве 4—5% от веса загруженного цианистого бензила. Реакционную массу нагревают до 105°, после чего пропускают в нее по свинцовой трубе предварительно нагретую до 70—80° смесь паров брома и сухого воздуха. Требуемый для этого воздух освобождается вначале от влаги пропусканием его через колонку, орошаемую концентрированной серной кислотой, и затем поступает в свинцовый сосуд, обогреваемый снаружи паром до 80°; в этот сосуд небольшой струей из мерника подается жидкий бром. Отсюда пары брома вместе с воздухом поступают в реактор. Бром дается с небольшим избытком (4—5%) от требуемого по теории количества. По окончании прибавления брома реакционную смесь продувают воздухом в течение 2—3 час. для удаления остатков бромистого водорода.

Выделяющийся во время реакции бромистый водород вместе с воздухом отводится в поглотительную колонку, орошаемую 10—15%-ным раствором едкого натра.

Полученный сырой продукт без дальнейшей очистки сливается в тару, где и может застыть. Сырой продукт представляет собой окрашенную в буроватый цвет кристаллическую массу, плавящуюся при 16—22°. Эта кристаллическая масса, как правило, пропитана некоторым количеством маслообразного продукта.

В качестве тары для бромбензилцианида лучше всего пользоваться стеклянными, керамиковыми или эмалированными сосудами. Для кратковременного хранения можно пользоваться и освинцованной тарой.

12. ХЛОРПИКРИН

Характеристика как БХВ. Хлорпикрин был применен впервые в качестве БХВ Германией в середине 1916 г. в смеси с дифосгеном в артиллерийских химических снарядах «зеленого креста» и в дальнейшем применялся почти всеми главнейшими воюющими странами в смесях с другими ОВ, а также и как таковой. Применение веществ типа хлорпикрина, не задерживаемых влажным противогазом, вызвало дальнейшее развитие средств защиты в сторону создания фильтрующего противогаза с активированным углем и лицевой маской (защита глаз). Активированным углем хлорпикрин адсорбируется достаточно хорошо.

По своему действию на организм хлорпикрин наряду со слезоточивым эффектом обладает и общетоксическим действием. Однако ввиду того, что это действие проявляется лишь при сравнительно высоких концентрациях хлорпикрина, его относят к числу лакриматоров. По данным Ганслиана[1], смертельная концентрация для человека составляет 2400 *мг/м*³ при экспозиции в 1 мин. Минимальная же концентрация, вызывающая слезотечение, равна 2 *мг/м*³, а непереносимая концентрация, т. е. та концентрация, при которой пребывание в зараженной атмосфере более 1 мин. становится невозможным, составляет около 50—60 *мг/м*³. Приведенные цифры показывают, что по своему слезоточивому действию хлорпикрин значительно уступает таким лакриматорам, как хлорацетофенон и бромбензилцианид.

Хлорпикрин в ряде стран находит себе применение в качестве учебно-тренировочного ОВ, а также для всевозможных испытаний активности противогазовых углей. Кроме того, хлорпикрин широко используется и в мирной жизни, в особенности для борьбы с различного рода вредителями сельского хозяйства, в качестве средства против паразитов, для окуривания растений и т. д. По этим вопросам имеется обширная патентная и научная литература.

Физические свойства хлорпикрина[1]

Хлорпикрин в чистом состоянии представляет собой бесцветную подвижную жидкость, желтеющую на рассеянном свете и принимающую окраску окислов азота на солнечном свете. Обладает своеобразным резким запахом, быстро сменяющимся при воздействии больших концентраций острым раздражением слизистых оболочек глаз и стесненным дыханием.

При низких температурах хлорпикрин застывает в твердую кристаллическую массу, плавящуюся при —69,2°; по другим данным, $t°$ пл. —64°[2]. Удельный вес характеризуется следующими величинами[3]:

Кроме этих данных имеется еще ряд указаний об удельных весах хлорпикрина при различных температурах[4].

Таблица 64

Температура в °С	0	10	20	30	40
d	1,6923	1,6751	1,6576	1,6399	1,6211

Температура кипения хлорпикрина 112—113° при обыкновенном давлении.

Для температуры кипения хлорпикрина в литературе приводится ряд данных. Бертран[5] дает $t°$ кип. 112,8° при 766 *мм*; Косса[6] приводит $t°$ кип. 112,8° при 743 *мм*; Блажковска-Закржевска[7] вычислила $t°$ кип., равную 112,21° при 760 *мм*.

Ряд расхождений в физических константах, приводимых различными авторами, можно объяснить наличием в исследуемых препаратах переменных количеств примеси дихлорнитрометана ($CHCl_2NO_2$). Образование бромного аналога этого вещества, а именно дибромнитрометана, при обработке пикриновой кислоты бромноватистой кислотой, наряду с главным продуктом реакции — трибромнитрометаном, — давно уже отмечено в литературе.

[1] Hanslian, Ber. deutsch. pharm. Ges., *31*, 222 (1921).

[1] Весьма полный обзор физических свойств хлорпикрина представлен в обзорной статье K. Jackson, Chem. Reviews, *14*, 251 (1934).

[2] Schneider, Z. phys. Chem., *19*, 158 (1896); Haase, B., *26*, 1053 (1893).

[3] Vedder, Med. Asp. of Chem. Warfare, 81—83 (1925).

[4] Thorpe, Soc., *37* 198 (1880); Brühl, Z. phys. Chem., *16*, 214 (1895); Perkin, Soc., *55*, 689 (1889).

[5] Bertrand, C. r., *168*, 742 (1919).

[6] Cossa, Gazz. chim. Ital., *2*, 181 (1872).

[7] Blaszkowska-Zakrzewska, Rocznici Chem., *8*, 210 (1928).

Упругости насыщенного пара хлорпикрина при различных температурах приводятся в табл. 65.

Таблица 65

Температура в °С	—20	—18	0	10	15	20	25	30	35
p мм Hg . . наблюд.	1,50	1,90	5,71	10,37	13,82	18,31	23,81	31,10	40,14
	Данные Бэкстера, Бецценбергера и Вильсона[1]								

Температура в °С	98	100	102	103	104	105
p мм Hg наблюд.	502,1	532,0	564,4	567,6	583,0	597,0
	Данные Блажковской-Закржевской					

Для вычисления упругости пара хлорпикрина при различных температурах можно пользоваться следующей формулой:

$$\lg p = 8{,}2424 - \frac{2045{,}1}{273 + t}.$$

По указанию Бэкстера, Бецценбергера и Вильсона эта формула дает совпадающие результаты с экспериментально найденными величинами упругости пара лишь в определенном интервале температур (от —20° до +35°). Уравнение это не пригодно для экстраполяции выше указанных пределов.

Хлорпикрин и вода практически почти нерастворимы друг в друге. Растворимость хлорпикрина в воде с повышением температуры уменьшается, а растворимость воды в хлорпикрине возрастает. Взаимная растворимость этих веществ при различных температурах приводится в нижеследующих таблицах и на фиг. 31 и 32[2]:

Таблица 66

Температура в °С	В 100 *г* воды растворяется хлорпикрина в *г*
0	0,2272
25	0,1621
75	0,1141

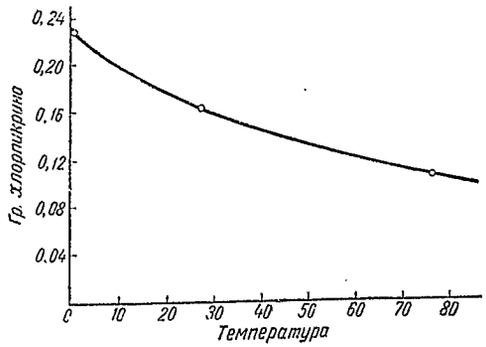
Таблица 67

Температура в °С	В 100 *г* хлорпикрина растворяется воды в *г*
32	0,1003
36	0,1185
41	0,1243
48	0,1647
50,8	0,1853
55	0,2265

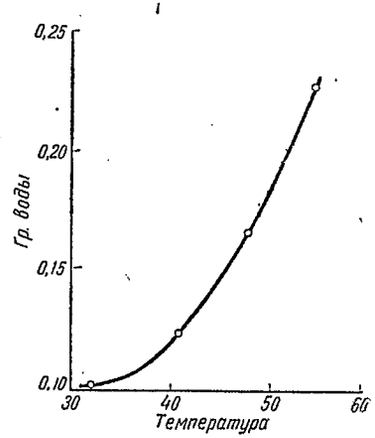
[1] Baxter Bezzenberger, Wilson, Am. Soc., *42*, 1386 (1920).
[2] Thompson, Black, Ind. Eng. Chem., *12*, 1067 (1920).

Обладая сравнительно большой упругостью пара, хлорпикрин легко перегоняется с парами воды. Для расчетов перегонки хлорпикрина с водяным паром можно без особой погрешности применять все данные, которые приняты в теории такой перегонки для пары не смешивающихся и нерастворимых друг в друге жидкостей.

В органических растворителях хлорпикрин растворяется хорошо. С абсолютным спиртом смешивается во всех отношениях; растворимость в водном спирте зависит от крепости спирта и температуры[1], например, при 10° в одном объеме спирта крепостью 80,5% растворяется 3,7 объема хлорпикрина, а в 78%-ном спирте растворяется 1,3 объема хлорпикрина.



Фиг. 31. Растворимость хлорпикрина в 100 *г* воды.



Фиг. 32. Растворимость воды в 100 *г* хлорпикрина.

Как показал Лека[2], хлорпикрин образует азеотропные смеси различного процентного состава с рядом соединений, в частности со спиртами.

Таблица 68

Азеотропные смеси хлорпикрина со спиртами

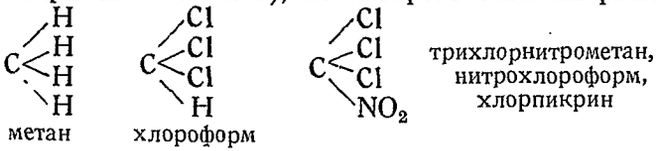
Название соединения, образующего азеотропную смесь с хлорпикрином	Температура кипения азеотропной смеси	% хлорпикрина в азеотропной смеси
Этиловый спирт (*t*° кип. 78,3°)	77,4°	35,0
Изопропиловый спирт (*t*° кип. 82,45°)	82,0°	33,5
Пропиловый спирт (*t*° кип. 97,2°)	94,0°	58,5
Изобутиловый спирт (*t*° кип. 107,85°)	102,0°	67,5

[1] Cossa, Gazz. Chim. Ital., *1*, 81 (1870).
[2] Lecat, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *46*, 243 (1927); Ann. Soc. sci. Bruxelles, *47*, 21 (1927).

Химические свойства хлорпикрина

По своей химической природе хлорпикрин можно рассматривать как производное метана, у которого три атома водорода замещены хлором, а один водород — нитрогруппой; он является, следовательно, трихлорнитрометаном или, иначе, нитрохлороформом.

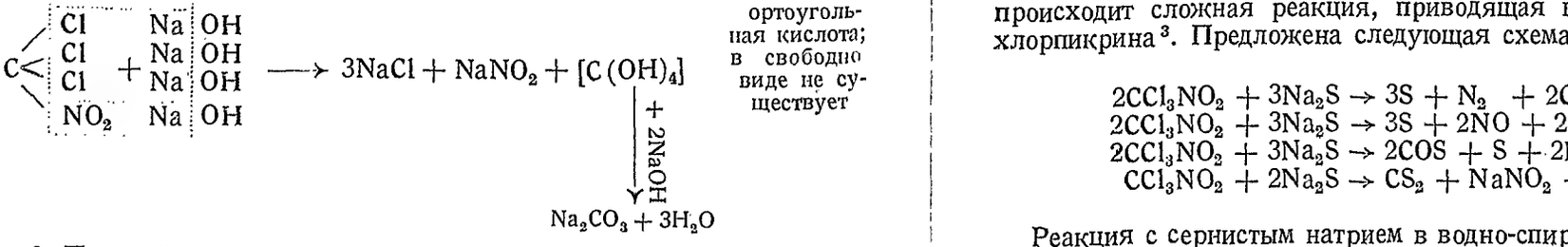
Вещество это получило название хлорпикрина по исходному материалу (пикриновая кислота), из которого было впервые получено.



1. Реакции гидролиза. Вода на холоду не оказывает гидролизующего действия на хлорпикрин. Заметного действия не наблюдается даже при кипячении его с водой; так, при кипячении хлорпикрина с большим избытком воды в течение часа установлено разложение лишь 0,21% первоначально взятого количества хлорпикрина[1]. Алексеевский[2] показал, что на свету гидролиз водных растворов хлорпикрина протекает быстрее, нежели в отсутствии освещения. В продуктах этой реакции обнаружены соляная, азотистая и угольная кислоты:

$$CCl_3NO_2 + 2H_2O \rightarrow 3HCl + HNO_2 + CO_2$$

Водные растворы щелочей также не оказывают заметного действия на хлорпикрин. В спиртовой среде едкие щелочи легко разрушают хлорпикрин с образованием хлористых, углекислых и азотистокислых солей. Реакция эта может быть изображена следующей схемой:



$$3NaCl + NaNO_2 + [C(OH)_4] \rightarrow Na_2CO_3 + 3H_2O$$

2. При действии алкоголятов натрия имеет место количественное отщепление атомов галоида, что может быть использовано для определения содержания хлора в хлорпикрине (титрование, по Фольгарду, образовавшегося NaCl). Продукты реакции с этилатом натрия в спиртовой среде изучал еще Бассет[3], показавший, что при этом образуются эфиры ортоугольной кислоты. Эти эфиры получили название бассетовых эфиров:

$$CCl_3NO_2 + 4C_2H_5ONa \rightarrow 3NaCl + NaNO_2 + C(OC_2H_5)_4$$

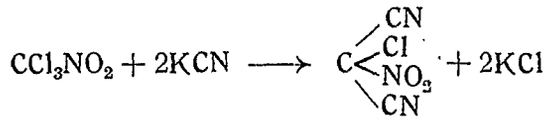
[1] Rona, Zeit. Ges. exp. Med., *13*, 16 (1920).
[2] Журн. О. Х., *2*, 341 (1932).
[3] Basset, A., *132*, 56 (1864); Röse, A., *205*, 252.

Метиловый эфир ортоугольной кислоты $C(OCH_3)_4$ — жидкость с $t°$ кип. 114° при обыкновенном давлении.

Этиловый эфир ортоугольной кислоты $C(OC_2H_5)_4$ — жидкость с $t°$ кип. 158—159° при обыкновенном давлении.

Пропиловый эфир ортоугольной кислоты $C(OC_3H_7)_4$ — жидкость с $t°$ кип. 224,2° при обыкновенном давлении.

3. Действием цианистого калия на хлорпикрин в водно-спиртовой среде получен динитрил нитрохлормалоновой кислоты[1]:



$$CCl_3NO_2 + 2KCN \rightarrow C(CN)_2(Cl)(NO_2) + 2KCl$$

Кроме указанной реакции в этих условиях имеет место и более глубокое разрушение хлорпикрина, с образованием KCl, KNO_2, K_2CO_3, KNO_3, ClCN и др.

4. Водно-спиртовые растворы сернистокислого натрия образуют с хлорпикрином при кипячении натриевую соль нитрометандисульфокислоты. При нагревании до более высокой температуры реакция идет дальше, и образуется натриевая соль метантрисульфокислоты[2]. В водной среде реакции эти протекают медленно и неполно:

$$CCl_3NO_2 + 3Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow CH(NO_2)(SO_3Na)_2 + 3NaCl + NaHSO_4$$

$$CCl_3NO_2 + 4Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow CH(SO_3Na)_3 + 3NaCl + NaNO_2 + NaHSO_4$$

5. При действии сернистого натрия или многосернистых щелочей происходит сложная реакция, приводящая к полному разрушению хлорпикрина[3]. Предложена следующая схема этих процессов:

$$2CCl_3NO_2 + 3Na_2S \rightarrow 3S + N_2 + 2CO_2 + 6NaCl$$
$$2CCl_3NO_2 + 3Na_2S \rightarrow 3S + 2NO + 2CO + 6NaCl$$
$$2CCl_3NO_2 + 3Na_2S \rightarrow 2COS + S + 2NO + 6NaCl$$
$$CCl_3NO_2 + 2Na_2S \rightarrow CS_2 + NaNO_2 + 3NaCl$$

Реакция с сернистым натрием в водно-спиртовой среде может быть использована для дегазации хлорпикрина. Ю. Мейер в своей книге рекомендует применять для этой цели водные растворы серной печени[4] с добавкой мыльного щелока.

[1] Basset, Soc., *19*, 352 (1866); Backer, Klassens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *49*, 1007 (1931); Hartel, B., *60*, 1841 (1927).
[2] Rathke, A., *161*, 153 (1872).
[3] Desgres, C. r., *171*, 1177 (1920); *172*, 342 (1921).
[4] Серная печень представляет собой смесь полисульфидов, получаемую сплавлением равных весовых частей безводной (кальцинированной) соды и серы; хорошо растворяется в воде; находит некоторое применение в кожевенной промышленности для удаления волос со шкур.

6. Реакция хлорпикрина с меркаптидами приводит к образованию дисульфидов[1]. Приводятся следующие схемы этих реакций:

$$6R \cdot SK + 2CCl_3NO_2 \rightarrow 6KCl + N_2 + 2CO_2 + 3RS \cdot SR$$
$$6R \cdot SK + 2CCl_3NO_2 \rightarrow 6KCl + 2NO + 2CO + 3RS \cdot SR$$

Ввиду того, что образующиеся дисульфиды практически нерастворимы в воде, предложено использовать эту реакцию для индикации хлорпикрина в водных растворах (см. стр. 245).

Иную схему реакции хлорпикрина с меркаптанами приводит Рай с сотрудниками[2], изучавший эту реакцию ранее:

$$3R \cdot SH + CCl_3NO_2 \rightarrow (RS)_3CNO_2 + 3HCl$$

При повышении температуры реакция протекает далее по схеме:

$$2(RS)_2CNO_2 \rightarrow (RS)_3C - O - C(RS)_3 + N_2O_2$$

Однако при реакциях с простейшими меркаптанами и меркаптидами жирного и ароматического ряда не удалось обнаружить подобных продуктов конденсации[1].

7. При нагревании хлорпикрина с концентрированным спиртовым раствором аммиака (до 100° под некоторым давлением) образуется гуанидин[3] по следующему суммарному уравнению:

$$CCl_3NO_2 + 7NH_3 \longrightarrow 3NH_4Cl + N_2 + 2H_2O + C(=NH)(NH_2)_2$$

Реакция эта может быть представлена следующей схемой:

$$CCl_3NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 3NH_4Cl + NH_4NO_2 + [C(NH_2)_4]$$
$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$
$$[C(NH_2)_4] \rightarrow NH_3 + C(=NH)(NH_2)_2$$

т. е. реакция протекает с промежуточным образованием азотистокислого аммония, распадающегося в этих условиях на азот и воду, а неизвестный как таковой амид ортоугольной кислоты, выделяя аммиак, образует гуанидин.

8. Восстановление хлорпикрина в кислой среде протекает по различным схемам в зависимости от условий реакции и природы восстановительного реагента.

Восстановление железными опилками и соляной кислотой, железом и уксусной кислотой, оловом и соляной кислотой приводит к образованию монометиламина:

$$CCl_3NO_2 + 6H_2 \rightarrow CH_3NH_2 + 3HCl + 2H_2O$$

[1] Журн. РХО, *61*, 2049 (1929); B., *62*, 2091 (1929).
[2] Ray, Guha, Das, Soc., 1308 (1919); Ray, Das, Soc., *121*, 323 (1922).
[3] Hofmann, B., *1*, 145 (1868).

Ввиду интереса, который представляет метиламин в синтетической органической химии, реакции эти изучались довольно подробно[1]. В случае применения железа и соляной кислоты в теоретических количествах наряду с метиламином образуются также значительные количества хлористого аммония. В случае применения метода, принятого для восстановления ароматических нитросоединений (восстановление железом в присутствии небольших количеств соляной кислоты), реакция протекает удовлетворительно в присутствии $^1/_{40}$ части от теоретического количества соляной кислоты, причем выход метиламина почти количественный.

При восстановлении хлорпикрина двухлористым оловом и соляной кислотой[2] образуется хлорциан:

$$CCl_3NO_2 + 3SnCl_2 + 4HCl \rightarrow ClCN + 3SnCl_4 + 2H_2O$$

С реакциями подобного рода необходимо считаться при хранении в железной таре хлорпикрина, содержащего свободную соляную кислоту.

9. Устойчивость хлорпикрина в отношении термического воздействия сравнительно невысокая. При нагревании до температуры кипения хлорпикрин медленно распадается на фосген и нитрозилхлорид:

$$CCl_3NO_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} COCl_2 + NOCl$$

Как показали опыты Гарднера и Фокса[3], при кипячении 200 *см*³ хлорпикрина происходит разложение последнего со скоростью 2 *см*³ в день.

При более высоких температурах распад протекает быстрее. Например, при пропускании паров хлорпикрина через раскаленную трубку (около 400°) происходит количественный распад, что используется для качественного и количественного определения хлорпикрина.

Аналогичный распад происходит также и под влиянием ультрафиолетовых лучей[4]. В качестве продуктов реакции образуются вначале нитрозилхлорид и фосген, а последние в свою очередь частично распадаются на окись углерода, хлор и окислы азота.

10. Сухой хлорпикрин при обычной температуре не оказывает заметного действия на металлы; в присутствии влаги разъедающее действие больше. При нагревании хлорпикрина до 100° в присутствии железа, меди, свинца, олова, цинка, кадмия и бронзы разложение хлорпикрина незначительно; при нагревании до температуры кипения скорость разложения возрастает. Каталитическое действие железа и свинца в этих условиях наименьшее; бронза показывает наибольший каталитический эффект[5].

11. При нагревании до 100° с олеумом, содержащим 20% SO_3, хлорпикрин распадается с образованием фосгена и нитрозилхлорида;

[1] Geisse, A., *109*, 284 (1859); Frankland, Challenger, Nicholls, Soc., *115*, 159 (1919); Krause, Chem. Ztg., *40*, 810 (1919).
[2] Wallach, Boehringer, A., *184*, 51 (1877).
[3] Gardner, Fox, Soc., *115*, 1189 (1919); C., I, 494 (1920).
[4] Piutti, Mazzo, Rendiconto Accad. Sci (Napoli) (3), *32*, 97 (1926).
[5] Петров и Савельев, Журн. прикл. хим., *2*, 629 (1929).

при этом уже в течение 35 мин. выход фосгена составляет 73%[1] (ср. получение фосгена действием олеума на четыреххлористый углерод).

Из числа других известных превращений хлорпикрина приведем следующие реакции.

Хлорпикрин способен вступать в реакцию Фриделя и Крафтса, причем с бензолом в присутствии безводного хлористого алюминия образует трифенилметан и трифенилкарбинол[2].

Хлорпикрин вступает в реакцию Гриньяра[3]; с фенилмагнийбромидом реакция протекает по схеме:

$$CCl_3NO_2 + 3C_6H_5MgBr \rightarrow (C_6H_5)_3CNO_2 + 3MgClBr$$

С цинкорганическими соединениями образует гомологи нитрометана[4]:

$$CCl_3NO_2 + 3Zn(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_3CNO_2 + 3CH_3ZnCl$$

В некоторых реакциях хлорпикрин проявляет себя как окислитель. Так, при взаимодействии хлорпикрина с натриевыми солями арилмышьяковистых кислот последние превращаются в соединения пятивалентного мышьяка, образуя соли арилмышьяковых кислот[5]. Предложено применение хлорпикрина в качестве нитроокислительного реагента, вместо нитробензола, при синтезе хинолина[6].

К числу окислительных реакций можно отнести также способность хлорпикрина выделять свободный иод при взаимодействии с иодистым калием в спиртовой и водно-спиртовой среде[7]:

$$2CCl_3NO_2 + 6KJ \rightarrow 3J_2 + 6KCl + N_2 + 2CO_2$$
$$2CCl_3NO_2 + 6KJ \rightarrow 3J_2 + 6KCl + 2NO + 2CO$$

При взаимодействии хлорпикрина с диметиланилином образуется краситель трифенилметанового ряда (кристаллвиолет). Эту реакцию давно уже пытались использовать для промышленного получения подобных красителей[8], однако эти попытки оказались неудачными ввиду чрезвычайно бурного течения этих процессов[9]. В последнее время вновь появились некоторые патенты, предлагающие получать красители трифенилметанового ряда реакцией хлорпикрина с диметиланилином[10].

Качественное и количественное определение хлорпикрина

Для обнаружения хлорпикрина предложен ряд реакций; из них укажем на следующие:

1) Пропускание воздуха, содержащего хлорпикрин, через накаленную фарфоровую трубку с последующим поглощением продуктов распада в склянке с водным раствором иодистого калия и добавкой раствора крахмала. При наличии хлорпикрина в исследуемом воздухе раствор иодистого калия принимает синюю окраску. Реакция эта основана на том, что при высокой температуре хлорпикрин распадается на фосген и нитрозилхлорид:

$$CCl_3NO_2 \rightarrow COCl_2 + NOCl$$

[1] Secareano, Bull. (4), *41*, 630 (1927).
[2] Boedtker, Bull. (4), *3*, 726 (1908).
[3] Wedland, Z. Phys., *4*, 417 (1906); Gillman, Bull. (4), *45*, 1132 (1929).
[4] Bewad, Journ. pr. Chem. (2), *48*, 366, 376 (1893).
[5] Якубович, Journ. pr. Chem. (2), *138*, 159 (1933).
[6] Англ. пат. 198462 (13/V 1922).
[7] Сычев, Журн. хим. пром., *7*, 1168 (1930); Suichev, J. Chem. Ind., *7*, 1168 (1930).
[8] Salzman, Krüger, герм. пат. 12096 (1880).
[9] Neumann, Die Anilinfarben und ihre Fabrication, S. 268 (1888).
[10] Trumbull, Evans, I. Chem. Ind., *42*, 709 (1922); америк. пат. 1402195 (март 1922 г.); Сычев, Журн. хим. пром., *5*, 72 (1928).

а последние в этих условиях образуют хлор, вытесняющий иод из иодистого калия:

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2; \quad 2NOCl \rightleftarrows 2NO + Cl_2$$

Реакция эта весьма чувствительна; при наличии в воздухе хлора или брома реакция эта, естественно, неприменима.

2) Пропускание воздуха, содержащего хлорпикрин, через щелочной раствор тиофенола (C_6H_5SH). При этом в зависимости от концентрации хлорпикрина выпадает белый осадок или образуется муть[1]. Химизм этого процесса см. «Химические свойства хлорпикрина».

3) Проба Бейльштейна на появление интенсивной зеленой окраски пламени бунзеновской горелки при пропускании воздуха, содержащего хлорпикрин, через медную сеточку, накаливаемую этой горелкой. Реакция эта чрезвычайно чувствительна, но совершенно неспецифична, ибо ее показывают все галоидсодержащие соединения. Поэтому данная реакция может быть с успехом использована лишь для фиксирования проскока заведомого хлорпикрина[2], например, при испытании сорбентов.

Для количественного определения хлорпикрина по содержанию хлора могут быть использованы все известные реакции, приводящие к количественному отщеплению галоидов в виде NaCl или KCl, с последующим титрованием, по Фольгарду, образовавшихся галоидных солей. Из таких реакций укажем на действие в спиртовой среде сернистого натрия, металлического натрия, сульфита натрия и перекиси натрия.

Способы получения хлорпикрина

Известные многочисленные способы получения хлорпикрина могут быть подразделены на следующие группы:

1) Действие хлорной извести, гипохлоритов или хлора на нитрофенолы и другие нитросоединения.

2) Одновременное нитрование и хлорирование некоторых соединений.

3) Нитрование галоидных соединений, содержащих группировку $-CCl_3$.

К первой группе относится метод, по которому хлорпикрин был впервые получен еще в 1848 г. английским химиком Стенгоузом при перегонке смеси пикриновой кислоты, хлорной извести и воды[3]. Гофман[4] видоизменил способ Стенгоуза и приготовлял хлорпикрин взаимодействием густой водной пасты 10 частей хлорной извести с насыщенным при 30° водным раствором 1 части пикриновой кислоты. Эти методы хлорирующего расщепления пикриновой кислоты хлорной известью и лежат в основе современного технологического способа получения хлорпикрина, детально изучавшегося рядом авторов, в особенности во время войны. Заслуживают внимания способы получе-

[1] Журн. РХО, *61*, 2049 (1929); B., *62*, 2091 (1929).
[2] Алексеевский, Краткое руководство по аналитической химии боевых ОВ, Госхимтехиздат, 1933.
[3] Stenhous, A., *66*, 241 (1848).
[4] Hofmann, A., *139*, 111 (1866).

ния хлорпикрина действием газообразного хлора на растворы пикриновой кислоты или пикратов [1].

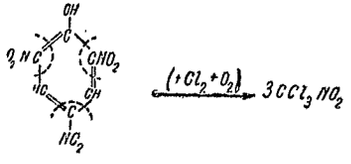
Ко второй группе можно отнести способ получения хлорпикрина действием царской водки (смеси азотной и соляной кислот) [2] на ацетон:

$$CH_3COCH_3 + 2NO_2Cl + 5Cl_2 \rightarrow 2CCl_3NO_2 + CO + 6HCl$$

Этот способ практиковался некоторое время во Франции, причем хлорпикрин получался с достаточно удовлетворительными выходами (около 85%), но впоследствии был оставлен из-за недостатка ацетона, применявшегося и для других целей (получение, например, хлорацетона и др.)[3]. Как показал Датта[4], вместо ацетона для этой реакции могут быть применены этиловый спирт, эфир, аллиловый спирт и др. Этот же автор установил, что при разрушении всякого органического соединения с помощью царской водки всегда имеет место образование переменных количеств хлорпикрина.

Способы, основанные на нитровании хлоропроизводных, содержащих группировку $-CCl_3$, особого практического интереса не представляют. По этому способу был получен хлорпикрин при нагревании хлороформа с азотной кислотой [5] или перегонкой хлораля (CCl_3COH) с концентрированной азотной кислотой [6].

Химизм процесса Стенгоуза. Хлорная известь, как известно, является энергичным окисляющим и хлорирующим реагентом. Поэтому образование хлорпикрина из пикриновой кислоты при действии на нее гипохлоритов следует рассматривать как процесс хлорирующего и окисляющего расщепления, в результате которого бензольное кольцо молекулы пикриновой кислоты разрушается, причем три углерода, при которых находились нитрогруппы, связываясь с хлором, образуют три молекулы хлорпикрина. Остальные же углероды сгорают до CO_2, а водороды — до H_2O и HCl:



Если вместо пикриновой кислоты брать для реакции динитрофенол или мононитрофенол, то также имеет место образование хлорпикрина, но с меньшим выходом, ибо каждая молекула этих веществ будет распадаться соответственно на две или одну молекулу хлорпикрина.

[1] Orton, Mc. Kie, Soc., *119*, 29 (1921); Frahm, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *50*, 1125 (1931).

[2] Состав царской водки может быть изображен следующим уравнением: $2HNO_3 + 4HCl \rightleftarrows NO_2Cl + NOCl + Cl_2 + 3H_2O$.

[3] Паскаль, Взрывчатые вещества, пороха, боевые газы, русский перевод, стр. 186, Госхимтехиздат (1932).

[4] Datta, Chatterjee, Am. Soc., *37*, 567 (1915); *38*, 1813 (1916).

[5] Mills, Soc., *21*, 641 (1871).

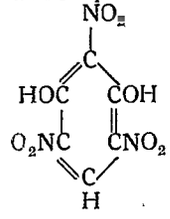
[6] Kekule, A., *106*, 144 (1858).

Как показывает опыт, количество хлорпикрина, образующегося при этих реакциях, составляет лишь около 75—80% от теории, что указывает на наличие ряда побочных процессов. Это подтверждается также фактом выделения некоторых газообразных продуктов, вызывающих интенсивное вспенивание реакционной массы.

Для стехиометрических расчетов реакции можно пользоваться следующим суммарным уравнением:

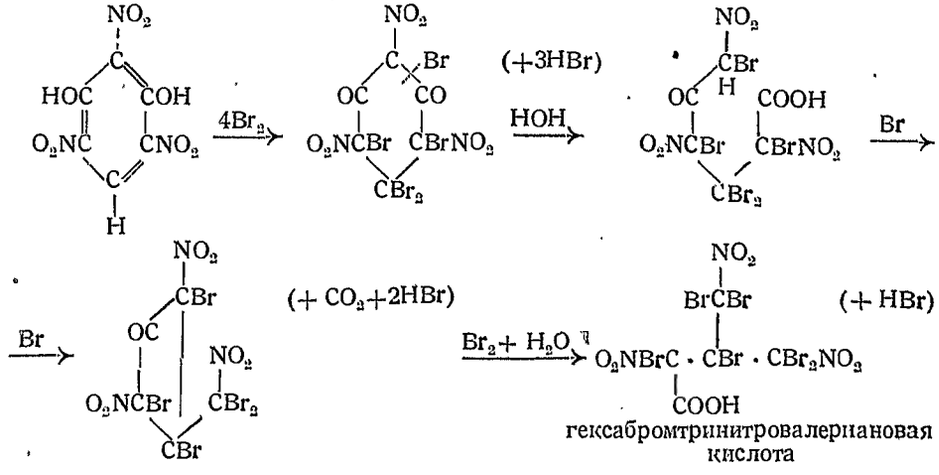
$$2C_6H_2OH(NO_2)_3 + 22CaOCl_2 \rightarrow 6CCl_3NO_2 + 6CaCO_3 + 13CaCl_2 + 3Ca(OH)_2$$

Механизм этой реакции хлорирующего и окисляющего расщепления пикриновой кислоты подробно не изучен. Известную аналогию может представлять детально исследованная Виландом и Юнгом [1] реакция взаимодействия бромной воды (бромноватистой кислоты) с тринитрорезорцином (стифниновой кислотой), приводящая к образованию бромпикрина (трибромнитрометана);



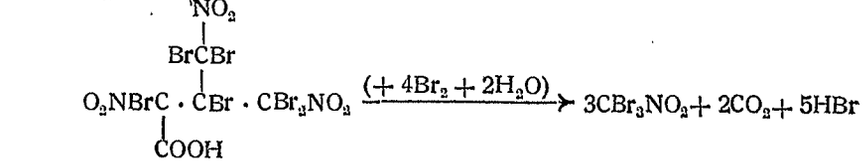
тринитрорезорцин (стифниновая кислота)

Эти авторы показали, что в числе промежуточных продуктов этой реакции может быть изолирована гексабромтринитровалериановая кислота, которая при дальнейшем действии брома и воды и образует бромпикрин. Виланд и Юнг предлагают следующую схему реакции:



гексабромтринитровалериановая кислота

Дальнейшее действие брома и воды приводит к распаду этого вещества на $3CBr_3NO_2$:



[1] Wieland, Jung, A., *445*, 82 (1925).

В аналогичной реакции с хлором не удалось изолировать подобных промежуточных продуктов. Хлорпикрин оказался при этом единственным продуктом, который можно было выделить. Виланд и Юнг считают, однако, что и при реакции с хлором должно иметь место мимолетное образование аналогичных промежуточных продуктов, которые не удается выделить вследствие их неустойчивости.

Схема производства хлорпикрина

(Процесс Стенгоуза)

Производство хлорпикрина по способу, практиковавшемуся в Германии [1], состоит в том, что прибавляют водный раствор пикрата кальция к смеси хлорной извести и воды и образующийся при этом хлорпикрин перегоняют с парами воды. В соответствии с этим процесс распадается на следующие операции:

1) Приготовление раствора пикрата кальция или натрия.
2) Приготовление смеси хлорной извести и воды.
3) Проведение реакции получения хлорпикрина.
4) Отделение готового продукта.

Раствор пикрата кальция готовится постепенным прибавлением при перемешивании 42 *кг* извести к смеси 285 *кг* пикриновой кислоты и 2000 *л* воды. Реакция осуществляется в деревянном чане, снабженном деревянной мешалкой. Для полноты растворения пикриновой кислоты реакционная масса подогревается до 70—75° впуском острого пара. Полученный раствор охлаждается далее при стоянии до 20—25° и по сифонной трубе спускается в реактор. При работе с пикратом натрия вместо извести применяют вычисленное количество едкого натра в водном растворе.

Выбор дерева в качестве материала для аппарата и мешалки, а также отсутствие кранов обусловлено стремлением исключить наличие трущихся металлических частей и ударов, от которых сухие пикраты чрезвычайно легко взрывают. Кроме того, в процессе работы необходимо поддерживать аппаратуру во влажном состоянии, тщательно избегая образования корок сухих пикратов.

Смесь хлорной извести и воды готовится из 2500 *кг* хлорной извести и 7000 *л* воды при перемешивании на холоду. Эта операция также производится в деревянном чане с мешалкой. Смешение можно производить и непосредственно в реакторе для получения хлорпикрина.

Реакция получения хлорпикрина производится постепенным прибавлением раствора пикрата кальция к приготовленной ранее смеси хлорной извести и воды. При этом температура реакционной смеси обычно сама поднимается до 60°. Когда реакция замедляется, смесь подогревают впуском острого пара до 85° и продолжают нагревание до исчезновения интенсивной желтой окраски реакционной смеси (не разложившийся пикрат). Во время нагревания происходит сильное вспенивание реакционной массы, сопровождающееся иногда перебросами.

[1] Паскаль, Взрывчатые вещества, пороха и боевые газы, русский перевод, стр. 186, Госхимтехиздат (1932).

Образовавшийся хлорпикрин перегоняется с парами воды. Впуск острого пара и перегонку прекращают, когда в дестиллят не переходят более маслянистые капельки хлорпикрина. Пары воды и хлорпикрина конденсируются в змеевиковом водяном холодильнике, затем хлорпикрин, как более тяжелая и не смешивающаяся с водой жидкость, отделяется в разделителе (флорентийский сосуд) и поступает в сборник готового продукта. По некоторым указаниям рекомендуется сырой хлорпикрин взболтать вначале с концентрированным водным раствором хлористого кальция и затем освободить от воды фильтрацией его через сухой хлористый кальций.

Выход хлорпикрина составляет 75—80% теории, считая на затраченную пикриновую кислоту.

Выбор материала для реактора обусловлен сильно корродирующим действием на металлы растворов хлорной извести, в особенности при повышенной температуре. Реактором служит железный цилиндр, выложенный изнутри свинцом, а по свинцу в два ряда кислотоупорными плитками. Аппарат снабжен свинцовой крышкой на железном каркасе и широкой отводной трубой для отгоняемых паров хлорпикрина и воды. Удаление остатков после отгонки хлорпикрина производится через нижний спусковой кран. Для указанных выше загрузок исходных материалов реактор должен быть емкостью около 19 $м^3$. По данным американского патента 1327714 рекомендуется вести получение хлорпикрина в аппарате меньшей емкости, причем соответственно уменьшаются загрузки исходных материалов.

Характеристика готового технического продукта. Технический хлорпикрин представляет собой желтовато- или зеленовато-окрашенную жидкость и, согласно ОСТ 129, должен отвечать следующим требованиям:

1) должен перегоняться в количестве 98% по весу в пределах 109,5—113° при обыкновенном давлении;
2) удельный вес должен быть в пределах 1,654—1,663 при 20°;
3) содержать не менее 96% хлорпикрина (в пересчете по определению хлора);
4) не содержать свободных кислот более 0,01%.

В качестве тары для продукта служат железные бочки емкостью 100—200 *л*.

Получение хлорпикрина по методу Ортона [1]

Этот метод основан на действии газообразного хлора на раствор пикрата натрия. Реакция может быть выражена следующей схемой:

$$C_6H_2OH(NO_2)_3 + 11Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 3CCl_3NO_2 + 13HCl + 3CO_2$$

По имеющимся указаниям метод этот использовался для промышленного изготовления хлорпикрина в Италии и осуществлялся следующим образом.

В охлажденный до 0° водный 2%-ный раствор пикрата натрия и избытка соды пропускали газообразный хлор, поддерживая темпера-

[1] Orton, Mc. Kie, Soc., *119*, 29 (1921); англ. пат. 142878 за 1918 г.

туру реакционной смеси не выше 5°. Процесс ведется при сильном охлаждении и перемешивании. Образующийся хлорпикрин осаждается на дне реактора в виде маслянистого слоя, который затем легко отделяется от находящегося над ним слоя водного раствора хлористого натрия. Выход хлорпикрина составлял около 80% теории, считая на затраченную пикриновую кислоту.

Способ этот имеет преимущества в смысле возможности применения газообразного хлора вместо более дорогой хлорной извести, но имеет неудобства, связанные с коррозией аппаратуры. Применение реактора такого типа, как при методе Стенгоуза (металлический аппарат, выложенный кислотоупорными плитками), здесь невозможно ввиду необходимости внешнего охлаждения.

В последнее время Фрамом[1] опубликован лабораторно проверенный способ получения хлорпикрина с выходом до 98% теории. По этому способу хлорируют газообразным хлором при сильном охлаждении и интенсивном перемешивании раствор пикрата кальция, приготовленный из 30 частей пикриновой кислоты и 6 частей 72%-ной гашеной извести в 200 частях воды и смешанный затем с известковым молоком, состоящим из 8 частей гашеной извести и 800 частей воды.

По указанию автора, применение пикрата кальция имеет преимущества ввиду его большей растворимости в воде в сравнении с пикратом натрия.

Исходные материалы для производства хлорпикрина

Как уже было указано выше, исходными материалами при получении хлорпикрина являются хлорная известь и пикриновая кислота. Ниже приводятся краткие сведения о свойствах и методах получения пикриновой кислоты[2] (о хлорной извести см. специальные руководства).

Пикриновая кислота, широко применяющаяся в качестве взрывчатого вещества («мелинит»), представляет собой твердое кристаллическое вещество светложелтого цвета. В чистом состоянии плавится при 122,5°. При более высоких температурах наступает разложение с выделением газообразных веществ; температура вспышки лежит около 300—310°.

Пикриновая кислота по сравнению с другими взрывчатыми веществами относительно менее чувствительна к ударам, в особенности, когда вещество находится в плавленном или сильно спрессованном виде. Порошкообразная пикриновая кислота при трении между пластинками из твердых металлов взрывает. Детонация пикриновой кислоты производится с помощью капсюля-детонатора.

Растворимость пикриновой кислоты в воде характеризуется следующими цифрами[3].

[1] Frahm, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (4), *50*, 1125 (1931).

[2] Более подробные данные о пикриновой кислоте см. специальные руководства по взрывчатым веществам.

[3] Каст, Взрывчатые вещества, русский перевод, стр. 214, Госхимтехиздат (1932); Венен, Бюрло и Лекорше, Пороха и взрывчатые вещества, ОНТИ (1936).

100 частей воды растворяют:

при	6°	0,63	части	пикриновой кислоты
»	15°	1,16	»	»
»	20°	1,22	»	»
»	77°	3,89	»	»
»	100°	6,90	»	»

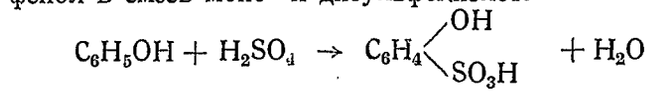
По своей химической природе пикриновая кислота является 2-, 4-, 6-тринитрофенолом и обладает заметными кислотными свойствами. Пикриновая кислота в водных растворах, а также в расплавленном состоянии образует соли (пикраты) с металлами, окислами и солями металлов. Пикраты металлов представляют собою твердые кристаллические вещества, обладающие значительно большей чувствительностью к взрыву, нежели сама пикриновая кислота. Пикраты легко взрывают от ударов и трения.

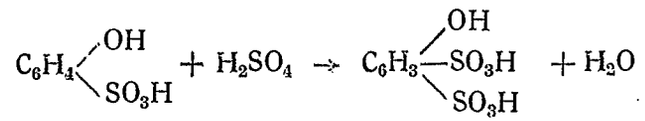
Промышленное получение пикриновой кислоты в настоящее время осуществляется двумя различными способами:

1) нитрованием фенола;

2) из бензола через динитрохлорбензол.

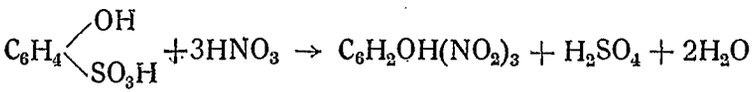
1-й способ. Непосредственное нитрование фенола до тринитрофенола не приводит к удовлетворительным результатам, поэтому в промышленности принят способ, основанный на действии серной и азотной кислот на фенол. При этом действием концентрированной серной кислоты (или олеума) при нагревании до 75—80° переводят вначале фенол в смесь моно- и дисульфокислот:

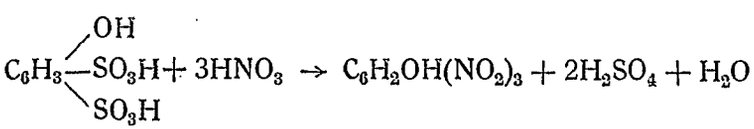




Повышенная температура, большая продолжительность процесса и увеличение количества кислоты направляют реакцию в сторону образования фенолдисульфокислоты. При последующем нитровании выход пикриновой кислоты тем значительнее, чем больше фенола просульфировано до дисульфокислоты.

Последующий процесс нитрования сульфокислот фенола может быть изображен следующими схемами:





Нитрование можно осуществлять одной азотной кислотой или, лучше, нитрующей смесью, т. е. смесью азотной и серной кислот.

Весьма существенным является температурный режим процесса. Вначале нитрование ведут при температуре около 45—50°, при этом образуются мононитро- и отчасти динитрофенолы. При последующем постепенном повышении температуры до 115° образуется тринитрофенол (пикриновая кислота). Выход пикриновой кислоты составляет около 90% теории, считая на взятый фенол.

2-й способ. В этом способе исходным материалом служит бензол, причем получение пикриновой кислоты основано на следующем цикле реакций:

1. Хлорирование бензола:

$$C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

Хлорбензол получается действием газообразного хлора на бензол на холоду в присутствии железных опилок в качестве катализатора в больших чугунных резервуарах (абсорберах). После того как прохлорировано около 50% взятого бензола (при дальнейшем хлорировании наряду с хлорбензолом будут образовываться возрастающие количества дихлорбензола и других полихлоридов), продукт реакции нейтрализуется для удаления растворенного в нем хлористого водорода и затем подвергается ректификации для отделения хлорбензола от не прореагировавшего бензола и образовавшихся полихлоридов[1]. Чистый хлорбензол — бесцветная жидкость с $t°$ кип. 132°.

2. Нитрование хлорбензола до динитрохлорбензола:

$$C_6H_5Cl + 2HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_3(Cl)(NO_2)_2 + 2H_2O$$

Нитрование производится смесью азотной и серной кислот. При этом вначале процесс ведется при охлаждении с образованием смеси *о*- и *п*-мононитрохлорбензолов, а при последующем добавлении олеума и повышении температуры имеет место образование динитрохлорбензола. В чистом виде динитрохлорбензол — светложелтые кристаллы с $t°$ пл. 51° (технический продукт плавится при 47—48°).

Динитрохлорбензол находит себе широкое применение в красочной промышленности в качестве исходного материала для получения прочного черного красителя для хлопчатобумажного волокна (сернистый черный). Краситель получается нагреванием раствора полисульфидов натрия с динитрофенолом, полученным в результате гидролиза динитрохлорбензола.

3. Получение динитрофенола из динитрохлорбензола:

Динитрохлорбензол при нагревании с разбавленным водным раствором едкого натра или соды превращается в динитрофенолят натрия, который при дальнейшем подкислении серной кислотой выделяет динитрофенол:

$$C_6H_3(Cl)(NO_2)_2 + 2NaOH \longrightarrow C_6H_3(ONa)(NO_2)_2 + NaCl + H_2O$$

$$C_6HONa(NO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_3OH(NO_2)_2 + NaHSO_4$$

1-, 2-, 4-динитрофенол — светложелтые кристаллы с $t°$ пл. 114—115°.

4. Нитрование динитрофенола до тринитрофенола:

$$C_6H_3(OH)(NO_2)_2 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_2OH(NO_2)_3 + H_2O$$

Нитрование ведется смесью азотной и серной кислот. Вначале поддерживают температуру не выше 80°, а к концу реакции повышают температуру до 110—112°. Для выделения пикриновой кислоты в виде мелкокристаллического осадка реакционную смесь быстро охлаждают до 25—30°. Полученная таким образом пикриновая кислота промывается, центрофугируется и сушится.

К пикриновой кислоте, применяемой в качестве взрывчатого вещества, предъявляются весьма высокие требования в отношении чистоты продукта. ОСТ 3515 предусматривает производство трех сортов пикриновой кислоты различной степени чистоты. Для производства хлорпикрина могут быть пущены и не вполне кондиционные сорта пикриновой кислоты.

13. ГОМОЛОГИ И АНАЛОГИ ХЛОРПИКРИНА

Хлорпикрин является членом целого класса нитрогалоидопарафинов, для которых слезоточивые свойства давно уже отмечены во всей группе, начиная с простейших комбинаций.

Хлорнитрометан CH_2ClNO_2	жидкость с $t°$ кип. 122—123°; уд. вес 1,466 при 15°; обладает слабо-раздражающим запахом.
Бромнитрометан CH_2BrNO_2	жидкость с $t°$ кип. 147,5—149,5° при 742 *мм*; обладает резким раздражающим запахом.
Иоднитрометан CH_2JNO_2	маслянистая жидкость с раздражающим запахом.
Дибромнитрометан $CHBr_2NO_2$	жидкость с $t°$ кип. 58,5—60° при 13 *мм*.
Трибромнитрометан CBr_3NO_2 (бромпикрин)	в чистом состоянии бесцветная жидкость; при хранении быстро окрашивается вследствие разложения, сопровождающегося выделением брома; $t°$ кип. 127° при 118 *мм*; при сильном охлаждении застывает в прозрачные призмы, плавящиеся при 10,2°. Обладает резким раздражающим запахом.

[1] Ср. Руденко, Основы технэкономического расчета производства взрывчатых веществ, стр. 20, 32, 44, 47, ОНТИ (1933).

Дихлординитрометан $CCl_2(NO_2)_2$ . . маслянистая жидкость, летучая с водяным паром; обладает слезоточивым действием.

Дибромдинитрометан $CBr_2(NO_2)_2$ . . тяжелая маслянистая жидкость с $t°$ кип. 86° при 23 *мм*; при нагревании до 158° взрывает; обладает резким запахом.

Приведенные данные показывают, что при переходе от нитрометана (CH_3NO_2), не обладающего слезоточивыми свойствами, к галоидопроизводным нитрометана появляется резко выраженное слезоточивое действие, причем это действие, повидимому, нарастает с увеличением числа галоидов в молекуле.

Слезоточивые свойства проявляются и у высших гомологов хлорнитропарафинов. Интересно отметить, что в этом ряду наиболее резко выраженный слезоточивый эффект наблюдается лишь у соединений, содержащих галоид и нитрогруппу при одном и том же углеродном атоме, например:

CH_2NO_2 | CH_2Cl
Не обладает слезоточивым действием
Жидкость с $t°$ кип. 173—174°

$CHClNO_2$ | CH_3
Обладает резко выраженным слезоточивым действием
Жидкость с $t°$ кип. 124—125°

В этой группе соединений заслуживает внимания симметричный тетрахлординитроэтан:[1]

$$O_2NCl_2C — CCl_2NO_2$$

По литературным данным это вещество токсичнее хлорпикрина, а по лакриматорному действию превышает хлорпикрин в 8 раз. Вещество представляет собой кристаллы, плавящиеся с разложением при нагревании в открытом капилляре до 130° с выделением двуокиси азота. Получается при нагревании тетрахлорэтилена с двуокисью азота по реакции:

$$Cl_2C = CCl_2 + N_2O_4 \rightarrow O_2NCl_2C — CCl_2NO_2$$

Техническое осуществление такой реакции связано, однако, с затруднениями.

Глава 6

ββ$_1$ ДИХЛОРДИЭТИЛСУЛЬФИД

(Иприт)

ββ′-дихлордиэтилсульфид является одним из наиболее могущественных боевых отравляющих веществ. Благодаря сочетанию целого ряда ценных с военной точки зрения физико-химических и токсических свойств иприт в конце мировой войны приобрел огромное тактическое значение. Он был впервые применен немцами в июле 1917 г. на западном фронте у Ипра против французов, почему он и получил всем известное название «иприт».

[1] Biltz, B., *35*, 1550.

В Германии иприт был назван «Lost» по имени двух химиков (Lommer и Steinkopf), работавших по вопросам его боевого применения. В немецкой литературе для этого вещества встречается также название «Gunnen-Stoff». Англичане называли ββ′-дихлордиэтилсульфид «mustard-gas» — горчичным газом.

Иприт является веществом с резко выраженным местным поражающим действием на все органы и ткани, непосредственно с ним соприкасающиеся (дыхательные пути, глаза, кожа, желудочно-кишечный канал). Вместе с тем у иприта имеются значительные общеядовитые свойства. Местное поражающее действие называют «кожно-нарывным действием», общеядовитое — «резорбтивным» действием. Иприт обладает скрытым периодом действия (4—12 часов).

При любом способе введения иприта в организм всякое местное поражение сопровождается общеядовитым действием, степень которого зависит от количества ОВ всосавшегося (резорбировавшегося) в организм.

Действие паров иприта в различных концентрациях на человека (по Флюри и Цернику).

Таблица 69

Концентрация иприта в *мг/л*	Экспозиция	Действие
0,001	1—2 ч.	Никаких серьезных поражений
0,001	4—8 ч.	Выводит из строя
0,0025—0,005	30—60 мин.	Легкое раздражение кожи
0,0035	1 ч.	Серьезное легочное поражение
0,006—0,2	Длительная экспозиция	Смертельно
0,1—0,2	Несколько секунд	Зуд на незащищенных участках кожи

Смертельная доза при резорбтивном действии с кожи лежит в пределах от 40 до 50 *мг* на килограмм веса. Для кошек и кроликов смертельной оказывается доза в 80—100 *мг* на килограмм веса.

Первоначальным внешним признаком поражения кожи ипритом является покраснение, которое при слабых поражениях исчезает через несколько дней.

При поражении кожи большими количествами жидкого иприта на покрасневшем участке появляются пузырьки, которые, постепенно увеличиваясь, сливаются друг с другом. Развитие пузырей продолжается 3—4 дня, и в это время никаких болезненных ощущений не наблюдается.

После того как пузыри прорываются, на коже образуются ипритные язвы, которые очень часто подвергаются гнойной инфекции.

Эта стадия поражения ипритом может продолжаться 1—2 месяца. Язвы за это время постепенно заживают, и на коже остаются коричневые пятна, а в случае глубокого поражения кожи даже рубцы.

Минимальным количеством жидкого иприта, вызывающим уже кожное поражение, является примерно 0,1 *мг* на 1 $см^2$ кожи.

Необходимо отметить, что пары иприта при продолжительном воздействии также вызывают кожные поражения.

Поражение глаз парами иприта обнаруживается через 4—6 час. и внешне проявляется в виде конъюнктивита, который при небольших концентрациях проходит через несколько дней. При больших концентрациях конъюнктивит выражен сильнее и появляются симптомы поражения роговицы. При поражении глаз жидким ипритом развивается некроз верхних слоев роговицы и ее изъязвление.

Появление признаков поражения парами иприта верхних дыхательных путей обнаруживается через 5—6 час. после начала отравления в виде резкого горлового кашля и потери голоса. К концу первых суток у отравленных развиваются явления бронхита и появляются симптомы общего отравления, которые выражаются в упадке сил, тяжелом общем самочувствии и иногда рвотах.

В это время появляется сильный со слизистой мокротой кашель. В последующие дни увеличиваются воспалительные явления в тканях легких, которые обычно сопровождаются различными вторичными инфекциями.

Поражение ипритом желудочно-кишечного канала оказывает на организм еще более тяжелое действие, нежели поражение кожи.

Общетоксическое, резорбтивное действие иприта на организм сказывается в изменениях со стороны сердца, сосудов крови и центральной нервной системы.

Во время войны 1914—1918 гг. иприт применялся исключительно в артиллерийских снарядах. В Германии эти снаряды обозначались желтой полосой или желтыми крестами. Поэтому там часто и сам иприт назывался веществом «желтого креста» (Gelbkreuzstoff). Стрельбой такими снарядами производилось заражение местности, которая вследствие этого оказывалась недоступной в течение более или менее продолжительного времени. В послевоенный период для заражения местности ипритом стали проектировать более мощные технические средства, главным образом автоцистерны, при помощи которых можно заражать достаточно большие площади, и авиационные приборы и бомбы. Эти последние позволяют применять иприт и для поливки войск в местах их скопления, т. е. для поражения живой силы.

Таким образом известная универсальность иприта при его применении способствует тому, что его значение все более возрастает и в будущей войне он несомненно может сыграть большую роль. По приблизительным подсчетам некоторых авторов, Германия во время прошлой войны произвела 9000 *т* иприта, которым было снаряжено около 7 000 000 снарядов.

Во Франции было произведено около 2000 *т* иприта и около 2 500 000 ипритных снарядов.

В США за время войны было произведено около 700 *т* иприта.

Эти цифры не отражают, конечно, тех возможностей по производству иприта, которые имелись к концу войны в странах Антанты. Достаточно сказать, что США к этому времени могли производить

до 900 *т* иприта в месяц, а к весне 1919 г. производительность по иприту предполагалось довести до 155 *т* в день.

Иприт по своему составу является серусодержащим органическим соединением, поэтому целесообразно предварительно рассмотреть общие свойства этих соединений, а затем уже перейти к изучению физико-химических свойств и методов получения ββ′-дихлордиэтилсульфида.

1. ОБЩИЙ ОБЗОР СЕРНИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сера, как и кислород, аналогом которого она является, принадлежит к шестой группе периодической системы элементов. Химические свойства этих элементов имеют поэтому много общих черт, которые до некоторой степени распространяются и на их органические производные.

Некоторые серусодержащие органические вещества можно представить себе как производные сероводорода, аналогично соответствующим кислородсодержащим соединениям, которые мы обычно рассматриваем как производные воды.

Если в сероводороде последовательно замещать водородные атомы на органические радикалы, то можно получить соединения такого типа: 1) R — SH, 2) R — S — R. Эти соединения являются аналогами спиртов и эфиров и потому соответственно могут быть названы тиоспиртами и тиоэфирами. Тиоспирты обыкновенно называются меркаптанами, а тиоэфиры — алкилсульфидами.

Сернистые соединения, однако, в некоторых своих свойствах сильно отличаются от соответствующих кислородсодержащих органических соединений. Эти отличия обусловлены, во-первых, своеобразными свойствами атома самой серы и проявляются в ее способности давать соединения высшей валентности; во-вторых, сера, в отличие от кислорода, может образовывать соединения, содержащие цепеобразные группировки из нескольких атомов ее, так называемые полисульфиды или многосернистые соединения.

Тиоспирты или меркаптаны. Меркаптаны с общей формулой R — SH легко получаются при помощи реакции обменного разложения галоидопроизводных углеводородов с сульфгидратом калия или натрия в спиртовой среде по уравнению:

$$R—Cl + KSH \rightarrow R—SH + KCl$$

Эта реакция достаточно легко протекает в жирном ряду. Ароматические же галоидные соединения реагируют с сульфгидратом калия или натрия гораздо труднее, главным образом в присутствии катализаторов.

При получении меркаптанов оказалось удобным вместо галоидопроизводных углеводородов пользоваться соответствующими эфирами серной кислоты:

1. $R—O—SO_2—OK + KSH \rightarrow K_2SO_4 + R—SH$
2. $R—O—SO_2—OR + KSH \rightarrow RO—SO_2—OK + R—SH$

Меркаптаны можно также получать восстановлением сульфокислот или их хлорангидридов по уравнению:

1. $R—SO_2Cl + 3H_2 \rightarrow R—SH + 2H_2O + HCl$

2. $R—SO_2OH + 3H_2 \rightarrow R—SH + 3H_2O$

Эта реакция имеет значение, главным образом, для получения меркаптанов ароматического ряда; восстанавливая, например, бензолсульфохлорид, можно получить тиофенол:

$$C_6H_5SO_2Cl + 3H_2 \rightarrow C_6H_5SH + 2H_2O + HCl$$

Меркаптаны получаются также восстановлением дисульфидов:

$$R—S—S—R + H_2 \rightarrow 2R—SH.$$

По физическим свойствам меркаптаны жирного ряда представляют собой летучие жидкости с температурами кипения более низкими, чем у соответствующих спиртов. В воде меркаптаны растворяются плохо, хорошо растворяются в спирте и эфире.

Меркаптаны, особенно низшие, обладают сильным и чрезвычайно неприятным запахом, например, уже $^1/_{460\,000\,000}$ *мг* метилмеркаптана можно обнаружить по запаху.

В отличие от спиртов меркаптаны, имеющие в своем составе группу —SH, остаток сероводородной кислоты, обладают слабокислыми свойствами и растворяются в щелочах. В этом случае атом водорода в группе —SH замещается на металл и образуются соли меркаптанов, так называемые меркаптиды:

$$R—SH + NaOH \rightarrow R—SNa + H_2O$$

Меркаптиды щелочных металлов — калия и натрия — легко растворимы в воде.

Меркаптаны чрезвычайно легко реагируют также с окислами тяжелых металлов, образуя нерастворимые в воде меркаптиды. Особенно легко меркаптаны реагируют с окисью ртути, образуя при этом хорошо кристаллизующиеся из спирта бесцветные меркаптиды ртути:

$$2R—SH + HgO \rightarrow (R—S)_2Hg + H_2O$$

Меркаптиды благородных металлов образуются при смешении хлоридов этих металлов с меркаптанами.

Соляная кислота разлагает щелочные меркаптиды с выделением меркаптана и совершенно не действует на меркаптиды благородных металлов. Для большинства меркаптидов тяжелых металлов реакция с соляной кислотой является обратимой.

При нагревании большинство меркаптидов распадается на сульфид металла и диалкилсульфид, а меркаптид ртути — на ртуть и соответствующий дисульфид:

$$(R—S)_2Hg \rightarrow Hg + R—S—S—R$$

$$(R—S)_2Pb \rightarrow PbS + (R)_2S$$

Слабые окислители — гидроксиламин, серная кислота и воздух (в присутствии аммиака) — окисляют меркаптаны, образуя соответствующие дисульфиды:

$$2R—SH + O \rightarrow H_2O + R—S—S—R$$

Сильными окислителями меркаптаны окисляются до сульфокислот:

$$R—SH + 3O \rightarrow R—SO_2OH$$

Тиоэфиры или сульфиды. Сульфиды обычно получаются действием сернистого калия или натрия на галоидопроизводные углеводородов или соответствующие эфиры серной кислоты по уравнению:

1. $2R—Cl + K_2S \rightarrow 2KCl + R—S—R$

2. $2RO—SO_2—OR + K_2S \rightarrow 2RO—SO_2—OK + R—S—R$

Сульфиды со смешанными радикалами могут быть получены действием галоидных алкилов на меркаптиды или перегонкой щелочных растворов меркаптанов с солями эфиров серной кислоты:

1. $R^1—SNa + R^2Cl \rightarrow NaCl + R^1—S—R^2$

2. $R^1—SNa + R^2O—SO_2ONa \rightarrow K_2SO_4 + R^1—S—R^2$

Сульфиды могут быть также получены разложением меркаптидов тяжелых металлов, а также действием магнийорганических соединений на двухлористую серу по схеме:

$$SCl_2 + 2R—MgCl \rightarrow R—S—R + 2MgCl_2$$

По своим физическим свойствам сульфиды представляют собой нерастворимые в воде жидкости, обладающие в совершенно чистом виде иногда даже приятным эфирным запахом. Сульфиды хорошо растворимы в органических растворителях и кипят выше соответствующих меркаптанов.

Со многими галоидными солями металлов сульфиды образуют хорошо кристаллизующиеся продукты присоединения такого типа: $R_2S \cdot HgCl_2$, $R_2S \cdot HgJ_2$ и т. д. Галоиды — бром, иод — на холоду присоединяются к сульфидам, давая кристаллические вещества R_2SBr_2, R_2SJ_2 и т. д.

Сульфиды легко присоединяют на холоду или при слабом нагревании галоидные алкилы, давая вещества с четырехвалентной серой. Так, путем присоединения к диалкилсульфиду иодистого алкила получается триалкилсульфоний-иодид по уравнению:

$$(R)_2S + RJ \rightarrow (R)_3SJ$$

Реакция эта часто оказывается обратимой.

Способностью присоединяться к сульфидам обладают галоидные алкилы с любыми радикалами, однако легче всего присоединяется иодистый метил.

Продукты присоединения представляют собой хорошо растворимые в воде солеобразные вещества. В водной среде они сильно ионизированы и их растворы проводят электрический ток. Обменным разложе-

нием можно заменить в сульфоний-иодидах иод-ион на другой галоид или кислотный остаток. Так, нагревая триалкилсульфоний-иодид с AgCl или $AgNO_3$, можно получить триалкилсульфоний-хлорид или нитрат:

1. $(R)_3SJ + AgCl \rightarrow (R)_3SCl + AgJ$
2. $(R)_3SJ + AgNO_3 \rightarrow (R)_3SNO_3 + AgJ$

Если нагревать водный раствор сульфоний-иодида с влажной окисью серебра, то галоид заменяется на гидроксил и получается раствор гидроокиси сульфония:

$$(R)_3SJ + AgOH \rightarrow (R)_3S - OH + AgCl$$

Этот раствор имеет сильно щелочную реакцию.

При осторожном выпаривании из раствора могут быть выделены в виде гигроскопических, расплывающихся на воздухе кристаллических веществ сами сульфониевые основания.

При более сильном нагревании сульфониевые основания частично разлагаются с образованием диалкилсульфидов, воды и непредельных углеводородов, например:

$$(C_2H_5)_3S - OH \rightarrow (C_2H_5)_2S + CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Таким образом в состав этих оснований входит группировка, имеющая характер одновалентного катиона и представляющая собой комплекс, состоящий из одного атома серы и трех углеводородных радикалов $(R)_3S^{IV}$. По аналогии с четвертичными аммониевыми солями и их основаниями эти соединения и названы сульфониевыми солями и их основаниями.

Такие соединения, содержащие три различных радикала около атома серы, могут быть получены в формах двух оптических антиподов.

Окислители окисляют сульфиды. Если их обработать разбавленной азотной кислотой, то образуются сульфоксиды с четырехвалентной серой:

$$(R)_2 = S + O \rightarrow (R)_2 = S = O$$

Более сильные окислители, дымящая азотная кислота или перманганат, окисляют сульфиды до сульфонов, у которых сера шестивалентна:

$$(R)_2 = S + 2O \rightarrow (R)_2 = S\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$$

Дисульфиды и полисульфиды. Дисульфиды с общей формулой R — S — S — R получаются взаимодействием галоидных алкилов или солей эфиров серной кислоты с двусернистым калием:

1. $2R-Cl + K_2S_2 \rightarrow 2KCl + R-S-S-R$
2. $2RO-SO_2OK + K_2S_2 \rightarrow K_2SO_4 + R-S-S-R$

Путем осторожного окисления меркаптанов слабыми окислителями (воздухом, хлорной или бромной водой, иодом), действием галоидов на меркаптиды тяжелых металлов, а также реакцией меркаптанов с хлористым сульфурилом могут быть получены дисульфиды:

1. $2R-SH + O \rightarrow R-S-S-R + H_2O$
2. $(R-S)_2Pb + Br_2 \rightarrow PbBr_2 + R-S-S-R$
3. $2R-SH + SO_2Cl_2 \rightarrow R-S-S-R + 2HCl + SO_2$

Если действовать галоидами на смесь различных меркаптанов, то получаются смешанные дисульфиды:

$$R-SH + R'-SH + Br_2 \rightarrow 2HBr + R-S-S-R'$$

Дисульфиды получаются также разложением магнийорганических соединений монохлористой серой по уравнению:

$$2RMgCl + S_2Cl_2 \rightarrow 2MgCl_2 + R-S-S-R$$

Ароматические дисульфиды образуются разложением диазосоединений, получающихся диазотированием первичных аминов, двусернистым калием по схеме:

1. $R-NH_2 \cdot HCl + HNO_2 \rightarrow RN_2Cl + 2H_2O$
2. $2RN_2Cl + K_2S_2 \rightarrow R-S-S-R + 2KCl + N_2$

По своим физическим свойствам дисульфиды жирного ряда представляют собой маслянистые, нерастворимые в воде жидкости с неприятным запахом. Они растворяются в органических растворителях и кипят значительно выше соответствующих меркаптанов и сульфидов. Для дисульфидов характерна слабая связь между атомами серы, поэтому при восстановлении они легко переводятся обратно в меркаптаны:

$$R-S-S-R + 2H \rightarrow 2R-SH$$

При нагревании со спиртовым раствором K_2S дисульфиды тотчас же превращаются в меркаптиды калия:

$$R-S-S-R + 2K_2S \rightarrow 2R-SK + K_2S_2$$

Дисульфиды реагируют с галоидными алкилами, причем в первую очередь происходит присоединение галоидного алкила к одному атому серы:

1. $R-S-S-R + CH_3J \longrightarrow R-S(CH_3)(J)-S-R$

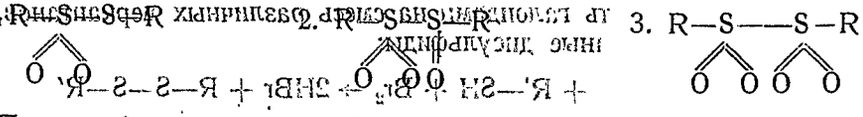
Затем у продукта присоединения происходит разрыв связей между атомами серы по следующей схеме:

2. $R-S(CH_3)(J)-S-R \longrightarrow R-S-CH_3 + R-SJ$

Избыток галоидного алкила превращает получающийся сульфид в соль соответствующего сульфониевого основания:

3. $R-S-CH_3 + CH_3J \longrightarrow [R(CH_3)(CH_3)S]J$

Слабые окислители (H_2O_2, галоиды, разбавленная HNO_3) окисляют дисульфиды, превращая их при этом в кислородсодержащие соединения. Возможно образование соединений такого типа:



Полисульфиды состава $R—S_4—R$ могут быть получены действием S_2Cl_2 на меркаптаны. Они представляют собою желтые перегоняющиеся без разложения, с очень неприятным запахом масла. Реакция протекает, повидимому, с образованием тетрасульфида по уравнению:

$$2R—SH + S_2Cl_2 \rightarrow 2HCl + R—S_4—R$$

Если полученное таким образом метильное производное нагревать в вакууме, то перегоняется слабожелтый маслянистый диметилтрисульфид $CH_3—S_3—CH_3$.

Сульфоксиды и сульфоны. Если тиоэфиры или сульфиды подвергнуть окислению, то кислород обычно направляется к сере, которая становится четырехвалентной в случае присоединения одного атома кислорода и шестивалентной, присоединяя к себе два атома кислорода. Соединения первого типа $(R)_2=S=O$ называются окисями сульфидов, или сульфоксидами, а соединения второго типа $(R)_2=S\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ — сульфонами.

Сульфоксиды могут быть получены окислением тиоэфиров азотной кислотой. Они являются очень слабыми основаниями и поэтому с сильными кислотами дают солеобразные соединения. Так, при окислении тиоэфиров концентрированной азотной кислотой образуются легко кристаллизующиеся нитраты сульфоксидов такого состава: $(R)_2SO \cdot HNO_3$.

Эти соли легко распадаются; свободные сульфоксиды выделяются иногда уже при разбавлении кислых растворов водой, а в некоторых случаях действием углекислого бария или других углекислых солей.

Сульфоксиды получаются действием сухого брома на тиоэфиры, с последующим разложением продукта присоединения водой, по схеме:

$$1.\ (R)_2S + Br_2 \longrightarrow (R)_2S\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$$

$$2.\ (R)_2S\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} + H_2O \longrightarrow (R)_2=S=O + 2HBr$$

Действием хлористого тионила на магнийорганические соединения также получаются сульфоксиды:

$$2RMgCl + SOCl_2 \rightarrow (R)_2S=O + 2MgCl_2$$

Сульфоксиды образуются и восстановлением сульфонов:

$$(R)_2S\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + H_2 \longrightarrow H_2O + (R)_2S=O$$

Сульфоксиды обычно представляют собой хорошо кристаллизующиеся вещества без цвета и запаха. Хорошо растворяются в спирте и эфире, а низшие члены растворимы и в воде. Водородом в момент выделения сульфоксиды легко переводятся в сульфиды.

Сульфоны $(R)_2S\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ получаются окислением сульфоксидов или сульфидов сильными окислителями — дымящей азотной кислотой или перманганатом калия.

Сульфоны могут быть получены также действием галоидных алкилов или солей эфиров серной кислоты на натровые соли сульфиновых кислот:

$$R — SO_2Na + RCl \rightarrow NaCl + R — SO_2 — R$$

Действием хлористого сульфурила на магнийорганические соединения точно так же получаются сульфоны:

$$2RMgCl + SO_2Cl_2 \rightarrow R — SO_2 — R + 2MgCl_2$$

Сульфоны ароматического ряда часто образуются побочно при получении сульфокислот.

При действии избытка SO_3 (олеума) на бензол получается дифенилсульфон:

$$2C_6H_6 + SO_3 \rightarrow H_2O + C_6H_5 — SO_2 — C_6H_5$$

Таким же образом может реагировать и хлорсульфоновая кислота:

$$2C_6H_6 + HO — SO_2 — Cl \rightarrow H_2O + HCl + C_6H_5 — SO_2 — C_6H_5$$

Сульфоны представляют собой очень хорошо кристаллизующиеся вещества без цвета и запаха. Основным характером они не обладают. Низшие гомологи растворяются в воде.

Сульфоны в противоположность сульфоксидам водородом в момент выделения не восстанавливаются.

Сульфокислоты (сульфоновые кислоты). Органические производные серной кислоты, или сульфокислоты, получаются сульфированием углеводородов, т. е. непосредственным действием серной кислоты на углеводород, причем сульфогруппа $—SO_2OH$ становится вместо атома водорода:

$$R — H + HO — SO_2 — OH \rightarrow R — SO_2 — OH + H_2O$$

Простейшие углеводороды жирного ряда вступают в реакцию с серной кислотой с большим трудом. Высшие гомологи, начиная с гексана, сульфируются легче. Особенно хорошо сульфируются углеводороды ароматического ряда, и в зависимости от условий реакции (концентрированная H_2SO_4 и др.) можно ввести одну или несколько сульфогрупп.

Соли сульфокислот получаются также обменным разложением галоидных алкилов или щелочных солей эфиров серной кислоты с солями сернистой кислоты — сульфитами:

1. $R — J + Na_2SO_3 \rightarrow NaJ + R — SO_2 — ONa$
2. $RO — SO_2 — ONa + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + R — SO_2 — ONa$

Сернистая кислота, вернее — ее соли, в данном случае, вероятно, реагирует в своей таутомерной форме $SO_2{<}^{H}_{OH}$ и таким образом сульфокислоты можно считать также производными этой таутомерной формы сернистой кислоты, в которой атом водорода замещен на радикал.

Дигалоидные соединения точно так же вступают в подобную реакцию:

$$Br - CH_2 - CH_2 - Br + 2Na_2SO_3 \rightarrow 2NaBr + \begin{matrix} CH_2 - SO_2 - ONa \\ | \\ CH_2 - SO_2 - ONa \end{matrix}$$

Сульфокислоты получаются также окислением меркаптанов:

$$R{-}SH + 3O \rightarrow R{-}SO_2OH$$

Сульфокислоты представляют собой кристаллические, сильно гигроскопические, легкорастворимые в воде бесцветные вещества и являются очень сильными кислотами и прочными соединениями.

Сульфокислоты жирного ряда при кипячении с водой и щелочами не изменяются. Ароматические сульфокислоты при кипячении с водой точно так же устойчивы. При действии же на них перегретого пара, особенно под давлением, они расщепляются с выделением свободной серной кислоты:

$$R - SO_2OH + H_2O \rightarrow R - H + H_2SO_4$$

При сплавлении солей ароматических сульфокислот со щелочами образуются фенолы и сульфит натрия:

$$C_6H_5SO_2ONa + NaOH \rightarrow C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

Если действовать на сульфокислоты солями синильной кислоты, то получаются нитрилы:

$$R - SO_2 - OK + KCN \rightarrow R - CN + K_2SO_4$$

Пятихлористый фосфор, реагируя с сульфокислотами, превращает их в соответствующие хлорангидриды. В некоторых случаях пятихлористый фосфор в этой реакции можно заменить хлорсульфоновой кислотой:

1. $R - SO_2OH + PCl_5 \rightarrow R - SO_2Cl + POCl_3 + HCl$
2. $R - SO_2OH + HO - SO_2 - Cl \rightarrow R - SO_2Cl + H_2SO_4$

В ароматическом ряду очень часто можно получать хлорангидриды сульфокислот непосредственным действием хлорсульфоновой кислоты на соответствующий углеводород:

$$R - H + HO - SO_2 - Cl \rightarrow R - SO_2Cl + H_2O$$

Хлорангидриды сульфокислот — довольно стойкие вещества, многие из них перегоняются без разложения; водой они очень медленно разлагаются с выделением свободной сульфокислоты:

$$R - SO_2Cl + H_2O \rightarrow HCl + R - SO_2OH$$

Если подействовать на хлорангидриды сульфокислот спиртами в присутствии щелочи, то образуются эфиры сульфокислот:

$$R - SO_2Cl + R' - OH \rightarrow R - SO_2 - OR' + HCl$$

Эфиры сульфокислот получаются также взаимодействием солей сульфокислот с галоидными алкилами:

$$R - SO_2ONa + R'Cl \rightarrow NaCl + R - SO_2 - OR'$$

Они представляют собой достаточно стойкие по отношению к водным щелочам вещества и являются, как и эфиры серной кислоты, хорошим алкилирующим

средством. Например, со спиртами в присутствии щелочей они дают простые эфиры, а с солями синильной кислоты — нитрилы:

1. $R - SO_2 - OR' + R'' - OH + NaOH \rightarrow R - SO_2 - ONa + H_2O + {+}R' - O - R''$
2. $R - SO_2 - OR' + KCN \rightarrow R' - CN + R - SO_2 - OK$

Хлорангидриды сульфокислот восстанавливаются цинковой пылью и соляной кислотой в меркаптаны:

$$R - SO_2Cl + 6H \rightarrow R - SH + 2H_2O + HCl$$

Осторожным восстановлением хлорангидридов цинковой пылью получаются цинковые соли сульфиновых кислот:

$$2R - SO_2Cl + 2Zn \rightarrow ZnCl_2 + (R - SO_2)_2Zn$$

Хлорангидриды сульфокислот реагируют с аммиаком, давая амиды сульфокислот, так называемые сульфамиды:

$$R - SO_2Cl + 2NH_3 \rightarrow R - SO_2 - NH_2 + NH_4Cl$$

Точно таким же образом реагируют с хлорангидридами первичные и вторичные амины.

Амиды сульфокислот представляют собой хорошо кристаллизующиеся, резко плавящиеся вещества.

Амиды сульфокислот легко дают довольно прочные металлические производные, соли сульфамидов. Это объясняется тем, что под влиянием группы SO_2 водородные атомы амидной группы приобретают способность превращаться в ионы водорода; щелочные металлы способны замещать такой водород, давая хорошо растворимые в воде соли.

Тиосульфоновые кислоты $R{-}SO_2{-}SH$ содержат вместо гидроксила группу $-SH$. Соли этих кислот получаются действием сернистого калия на хлорангидриды сульфокислот:

$$R - SO_2Cl + K_2S \rightarrow R - SO_2 - SK + KCl$$

Действием галоидных алкилов на соли тиосульфоновых кислот получаются соответствующие эфиры:

$$R - SO_2 - SK + R'Cl \rightarrow R - SO_2 - SR' + KCl$$

Эфиры тиосульфоновых кислот омыляются спиртовыми растворами сульфида калия с образованием меркаптидов, а при обработке цинковой пылью дают меркаптиды и соль сульфиновой кислоты:

1. $R - SO_2 - SR' + K_2S \rightarrow R - SO_2 - SK + R' - SK$
2. $2R - SO_2 - SR' + 2Zn \rightarrow (R - SO_2)_2Zn + (R'S)_2Zn$

Органические производные не существующей в свободном виде тиосерной кислоты получаются при осторожном нагревании натровой соли тиосерной кислоты, т. е. гипосульфита с галоидными алкилами:

$$SO_2{<}^{ONa}_{SNa} + RBr \longrightarrow NaBr + SO_2{<}^{ONa}_{SR}$$

По своему строению они похожи на соли эфиров серной кислоты, растворяются в воде, спирте и сравнительно стойки.

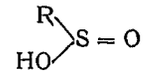
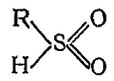
1. $RO - SO_2 - ONa$ — алкилсернокислый натрий.
2. $RS - SO_2 - ONa$ — алкилтиосернокислый натрий.

При подкислении разведенными кислотами соли алкилтиосерной кислоты распадаются с образованием меркаптанов:

$$RS - SO_2 - ONa + H_2O \rightarrow R - SH + NaHSO_4$$

Сульфиновые кислоты. Сульфиновыми кислотами называются соединения общей формулы $R-SO_2H$, содержащие одним атомом кислорода меньше, нежели сульфоновые кислоты.

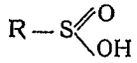
Структурно формулу сульфиновых кислот можно представить себе построенной с участием четырехвалентной или шестивалентной серы:

I.  II. 

Реакция образования сульфонов из солей сульфиновых кислот и галоидных алкилов по уравнению:

$$R-SO_2Na + CH_3J \rightarrow NaJ + R-SO_2-CH_3$$

как будто говорит за то, что сера в солях сульфиновых кислот связана с атомом металла непосредственно, так как в противном случае не получился бы сульфон. В то же время известно, что ароматические сульфиновые кислоты могут давать хлорангидриды $R-SOCl$ и эфиры такого строения: $R-SO-OR'$, что говорит за то, что эти соединения можно рассматривать как производные таутомерной формы сульфиновой кислоты с четырехвалентной серой:



Сульфиновые кислоты получаются путем кипячения хлорангидридов сульфоновых кислот с цинковой пылью в спиртовой среде:

$$1.\ 2R-SO_2Cl + 2Zn \rightarrow ZnCl_2 + (R-SO_2)_2Zn$$

Получающаяся соль разлагается затем слабой серной кислотой:

$$2.\ (R-SO_2)_2Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2R-SO_2-H$$

Соли сульфиновых кислот получаются насыщением цинкорганических соединений сернистым ангидридом:

$$(R)_2Zn + 2SO_2 \rightarrow (R-SO_2)_2Zn$$

Вместо цинкорганических соединений можно применять магнийорганические соединения:

$$1.\ R-MgJ + SO_2 \rightarrow R-SO_2-MgJ$$
$$2.\ 2R-SO_2-MgJ + H_2SO_4 \rightarrow MgJ_2 + MgSO_4 + 2R-SO_2-H$$

Натровые соли сульфиновых кислот получаются действием хлорангидридов сульфоновых кислот на меркаптиды. При этой реакции одновременно получаются и дисульфиды:

$$R-SO_2Cl + 2R-SNa \rightarrow NaCl + R-SO_2Na + R-S-S-R$$

Ароматические сульфиновые кислоты можно получать при помощи реакции Гаттермана, по которой раствор диазотированного в сернокислой среде первичного амина насыщают сернистым ангидридом в присутствии мелкораздробленной (молекулярной) меди. Реакция протекает по схеме:

$$RN_2 \cdot HSO_4 + SO_2 + Cu \rightarrow N_2 + CuSO_4 + R-SO_2H$$

Сульфиновые кислоты ароматического ряда получаются также реакцией Фриделя и Крафтса путем обработки ароматических углеводородов эквимолекулярной смесью сернистого ангидрида и хлористого водорода в присутствии безводного $AlCl_3$:

$$C_6H_6 + SO_2 + HCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5SO_2H + HCl$$

Сульфиновые кислоты представляют собой нестойкие, растворимые в воде сиропообразные или кристаллические вещества. Они легко окисляются до сульфокислот и могут восстанавливаться до меркаптанов:

$$1.\ R-SO_2H + O \rightarrow R-SO_3-OH$$
$$2.\ R-SO_2H + 2H_2 \rightarrow R-SH + 2H_2O$$

Если действовать хлором на растворы сульфиновых кислот, то образуются хлорангидриды сульфоновых кислот:

$$R-SO_2H + Cl_2 \rightarrow R-SO_2Cl + HCl$$

Тионилхлорид реагирует с сухой алкилсульфиновой кислотой, образуя хлорангидрид кислоты:

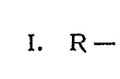
$$R-SO-OH + SOCl_2 \rightarrow R-SOCl + HCl + SO_2$$

С алкоголятами сульфиновые кислоты образуют эфиры, изомерные сульфонам:

$$R-SO-OH + NaO-R' \rightarrow NaOH + R-SO-OR'$$

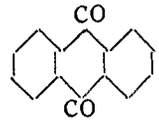
Органические производные серы такого состава $R-SOH$ называются сульфеновыми кислотами.

Подобно сульфиновым кислотам, сульфеновые кислоты могут существовать в двух таутомерных формах:

I. $R-S-OH$ II. 

Сульфеновые кислоты и их соли окрашены. В жирном ряду их представители почти неизвестны. Ряд таких производных изучался в ароматическом ряду.

Сульфеновая кислота, например, антрахинона была получена следующим образом. Действием двухлористой серы на антрахинон образуется хлорангидрид сульфеновой кислоты, который с алкоголятом превращается в эфир сульфеновой кислоты. Последний при омылении едким натром и последующей обработке соляной кислотой дает свободную сульфеновую кислоту:

1.  $+ SCl_2 \longrightarrow R-SCl + HCl$

$$2.\ R-SCl + CH_3ONa \rightarrow NaCl + R-S-OCH_3$$
$$3.\ R-S-OCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3OH + R-SONa$$
$$4.\ R-SONa + HCl \rightarrow NaCl + R-SOH$$

Хлор- и бромангидриды ароматических сульфеновых кислот получаются действием галоидов на растворенный в четыреххлористом углероде меркаптан:

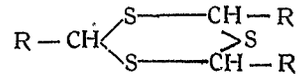
$$R-SH + Cl_2 \rightarrow RSCl + HCl$$

Бромангидриды могут быть также получены действием брома на дисульфиды:

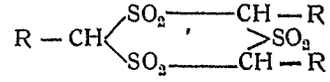
$$R-S-S-R + Br_2 \rightarrow 2R-SBr$$

Тиоальдегиды и тиокетоны. Тиоальдегиды и тиокетоны получаются действием сероводорода на соответствующие кислородсодержащие соединения в присутствии соляной кислоты. Реакция эта, однако, как правило, приводит к образованию полимерных, в большинстве тримолекулярных, тиоальдегидов и тиокетонов.

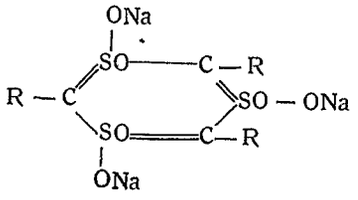
В этих соединениях, по аналогии с паральдегидом, принимается сульфидообразная связь атомов серы:



Соответственно этому они окисляются перманганатом калия в сульфоны:



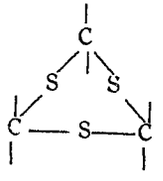
В трисульфонах тритиоальдегидов группы $—SO_2$ (подобно нитрогруппе) делают подвижными атомы водорода, принадлежащие рядом стоящим углеродам. Вследствие этого трисульфоны являются уже слабыми кислотами, легко растворяются в щелочах, образуя натровые соли получающихся аци-форм трисульфонов:



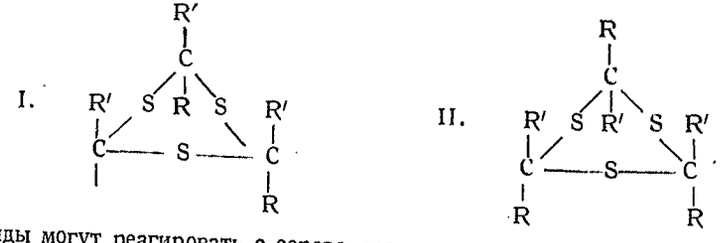
В тиоальдегидах (кроме производных формальдегида) и несимметричных тиокетонах наблюдаются довольно интересные явления изомерии. Если действовать сероводородом на альдегиды и несимметричные кетоны при разных температурах и в присутствии различных количеств соляной кислоты, то получаются в одних случаях низкоплавящиеся, менее стойкие α-изомеры, в других случаях— высокоплавящиеся, более стойкие β-изомеры. α-изомеры при действии иода перегруппировываются в β-изомеры.

Одновременное образование обоих изомеров, переход одного изомера в другой и тождество их химического поведения указывают на то, что в данном случае получаются два стереоизомера.

Пространственные модели этих стереоизомеров можно изобразить, если представить, что находящиеся в цикле три атома углерода и серы, центры которых могут лежать в одной плоскости, образуют треугольник, в углах которого находятся атомы углерода, а атомы серы расположены на срединах сторон такого треугольника:

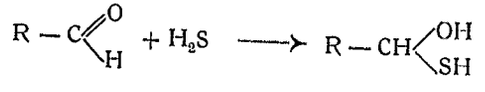


Если заместить обе остающиеся валентности углерода одинаковыми заместителями, то никакой изомерии быть не может. Если же имеются различные заместители, то становится возможным такое расположение этих заместителей, при котором по каждую сторону плоскости треугольника будут располагаться в одном случае одинаковые, а в другом — различные заместители. Следовательно, в последнем случае возможно образование двух изомеров: цис-формы I и транс-формы II.



Альдегиды могут реагировать с сероводородом непосредственно и даже в водной среде.

Действие сероводорода на водные растворы альдегидов состоит в том, что первоначально, повидимому, получаются сернистые производные ортогидратов альдегидов:



Эти промежуточные вещества сейчас же подвергаются превращению, причем отщепляются элементы воды.

Таким образом получается ряд соединений, содержащих группу —SH, которые ведут себя подобно меркаптанам. В чистом виде эти соединения не выделены, но их существование безусловно можно доказать переводом их в более стойкие производные.

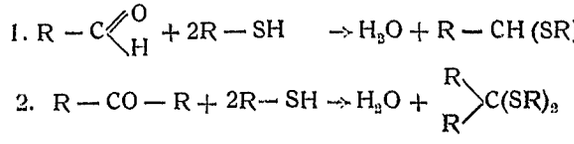
Получающиеся в результате действия сероводорода на альдегиды меркаптаны отщепляют затем под влиянием соляной кислоты сероводород или воду и образуют полимерные тиоальдегиды.

Образование тиокетонов происходит только в присутствии таких конденсирующих средств, как соляная кислота или хлористый цинк.

Так, если пропускать сероводород в охлажденную смесь ацетона с концентрированной соляной кислотой, то получается в качестве главного продукта тритиоацетон $(CH_3 — CS — CH_3)_3$. Наряду с ним образуется легколетучее вещество, которое, повидимому, представляет собой мономолекулярный тиоацетон $H_3C—CS—CH_3$. Это вещество, обладающее крайне неприятным запахом, является, вероятно, первым продуктом реакции между ацетоном и сероводородом и, конденсируясь, далее превращается в тритиоацетон — бесцветное, почти без запаха, хорошо кристаллизующееся соединение с $t°$ пл. +24°.

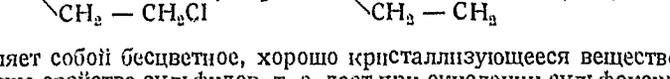
Простейший двухатомный меркаптан — метиленмеркаптан $CH_2(SH)_2$, как и другие меркаптаны, содержащие две группы SH у одного углеродного атома, подобно соответствующим двухатомным спиртам, в свободном виде не существует.

Производные этих соединений, получающиеся заменой водородных атомов группы SH на углеводородные радикалы $CH_2\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix}$, однако, существуют и получаются действием меркаптанов на альдегиды или кетоны в присутствии соляной кислоты или хлористого цинка. Эти соединения являются сернистыми аналогами ацеталей $CH_2\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix}$. Подобные соединения, полученные из альдегидов, называются меркапталями, а полученные из кетонов — меркаптолами:



Меркаптали и меркаптолы — стойкие, нерастворимые в воде, бесцветные жидкости с неприятным запахом.

Простейшим соединением, содержащим серу, которое соответствовало бы гликолю, является этиленмеркаптан $CH_2(SH) — CH_2(SH)$. Он получается действием спиртового раствора KSH на бромистый этилен и представляет собой бесцветное масло с $t°$ кип. 146°. Замкнутый эфир этиленмеркаптана $S\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}>S$ может быть назван 1-,4-тетраметилендисульфидом или 1-,4-дитианом. Его молекула содержит четыре метиленовых группы, циклически связанных двумя атомами серы в положении 1,4; он получается действием спиртового раствора сернистого калия на ββ′-дихлордиэтилсульфид:



Он представляет собой бесцветное, хорошо кристаллизующееся вещество и обнаруживает общие свойства сульфидов, т. е. дает при окислении сульфоксиды и сульфоны, соединяется с галоидами, галоидными производными металлов, с галоидными алкилами образует сульфониевые основания.

Из соединений, которые одновременно являются и спиртом и меркаптаном, необходимо отметить монотиоэтиленгликоль $CH_2(OH) — CH_2(SH)$, который получается взаимодействием этиленхлоргидрина с NaSH:

$$CH_2OH — CH_2Cl + NaSH \rightarrow NaCl + CH_2(OH) — CH_2(SH)$$

Соответствующий монотиоэтиленгликолю сульфид $S\begin{matrix}CH_2 — CH_2OH\\CH_2 — CH_2OH\end{matrix}$

ββ′-диоксидиэтилсульфид, или тиодигликоль, получается действием водного раствора сульфида калия на этиленхлоргидрин:

$$2HO—CH_2—CH_2—Cl + Na_2S \rightarrow 2NaCl + S\begin{matrix}CH_2 — CH_2 — OH\\CH_2 — CH_2 — OH\end{matrix}$$

2. ИСТОРИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИПРИТА

Иприт—ββ′-дихлордиэтилсульфид — известен в химической литературе уже сравнительно давно. Еще в 1822 г. Депре [1] при исследовании реакции между этиленом и хлоридами серы получил маслянистую жидкость, в которой, очевидно, могло содержаться и это вещество. В 1860 г. Ниман [2] действовал этиленом на смесь монохлористой и двухлористой серы и получил при перегонке продукта реакции с водяным паром смесь веществ, в которых несомненно должен был присутствовать дихлордиэтилсульфид. Ниман такой продукт анализировал, и по его предположению он должен был быть дихлордиэтилдисульфидом. Почти одновременно с Ниманом английский химик Гутри [3] насыщал монохлористую серу этиленом и, повидимому, получил довольно чистый ββ′-дихлордиэтилмоносульфид. Ему также не удалось выделить химически чистое вещество, хотя он считал свой продукт дисульфидом. Ниман и Гутри уже тогда обратили внимание на кожное действие полученных ими веществ.

В 1864 г. Риш [4] получил будто бы аналогичный продукт хлорированием диэтилсульфида. Лишь в 1886 г. Виктор Мейер [5], изучавший в то время циклические серусодержащие органические соединения, получил совершенно иным путем понадобившийся ему в качестве промежуточного продукта ββ′-дихлордиэтилсульфид. Он подробно изучил свойства этого вещества и установил его химическую структуру. Схема получения иприта по В. Мейеру следующая.

Действием хлорноватистой кислоты на этилен был получен этиленхлоргидрин, или хлоргидрин этиленгликоля:

$$1.\ CH_2=CH_2 + HOCl \rightarrow HOCH_2 — CH_2Cl$$

Этиленхлоргидрин обрабатывался затем сернистым натрием, в результате чего был получен тиодигликоль, который взаимодействием

[1] Despretz, Ann. chim. phys. (2), *27*, 428 (1822).
[2] Niemann, A., *113*, 288 (1860).
[3] Gutrie, Soc., *12*, 117 (1860); A., *119*, 91 (1861); Soc., *13*, 134 (1861); A., *121*, 108 (1862).
[4] Riche, Ann. chim. phys., *3*, 283 (1864).
[5] V. Meyer, B., *19*, 3259 (1886).

с треххлористым фосфором превращался в ββ′-дихлордиэтилсульфид:

$$2.\ 2HOCH_2 — CH_2Cl + Na_2S \longrightarrow 2NaCl + S\begin{matrix}CH_2 — CH_2OH\\CH_2 — CH_2OH\end{matrix}$$

$$3.\ 3S\begin{matrix}CH_2 — CH_2OH\\CH_2 — CH_2OH\end{matrix} + 2PCl_3 \longrightarrow 2P(OH)_3 + 3S\begin{matrix}CH_2 — CH_2Cl\\CH_2 — CH_2Cl\end{matrix}$$

В 1912 г. Кларк [1] повторил работу В. Мейера, подтвердил его данные и, кроме того, упростил последнюю стадию процесса. Кларк заменил реакцию треххлористого фосфора с тиодигликолем обработкой последнего концентрированной соляной кислотой:

$$S\begin{matrix}CH_2 — CH_2OH\\CH_2 — CH_2OH\end{matrix} + 2HCl \longrightarrow S\begin{matrix}CH_2 — CH_2Cl\\CH_2 — CH_2Cl\end{matrix} + 2H_2O$$

По способу, разработанному В. Мейером, с видоизменением Кларка, готовили иприт во время войны в промышленном масштабе в Германии.

В 1917 г. в странах Антанты — в Англии, Франции и Северо-Американских соединенных штатах интенсивно изучались способы получения иприта по реакции Гутри-Нимана из этилена и хлоридов серы.

В Англии условия реакции получения иприта из этилена и монохлористой серы были разработаны Джибсоном и Попом [2]. По этому способу монохлористая сера насыщалась сухим этиленом при температуре 55—60° по схеме:

$$S_2Cl_2 + 2CH_2 = CH_2 \longrightarrow S\begin{matrix}CH_2 — CH_2Cl\\CH_2 — CH_2Cl\end{matrix} + S$$

В этих условиях происходит частичное выпадение избыточной серы, которая при дальнейшем нагревании реакционной смеси до 100° может быть выделена почти нацело. Этим путем (шестидесятиградусный процесс) некоторое время иприт готовили в заводском масштабе в Америке и в Англии.

Незадолго до того, как изучение процесса Гутри-Нимана было закончено Джибсоном и Попом, аналогичные опыты были начаты и в США. Несколько позже Грин [3] сделал наблюдение, что если реакцию между этиленом и S_2Cl_2 вести при 30°, то сера из реакционной массы не выпадает. Процесс Грина (тридцатиградусный) был широко использован в Англии и США для технологического получения иприта. В Англии над техническим осуществлением этого способа работал главным образом инженер И. Левинштейн. Поэтому часто реакцию одно-хлористой серы с этиленом при 30° называют способом Левинштейна.

[1] Clark, Soc., *101*, 1585 (1912).
[2] Gibson, Pope, Soc., *117*, 271 (1920).
[3] Green, Journ. Soc. Chem. Ind., *41*, 469.R (1919).

Во Франции промышленное получение иприта осуществлялось взаимодействием этилена и двухлористой серы в растворах CCl_4:

$$SCl_2 + 2CH_2 = CH_2 \longrightarrow S\begin{<}CH_2 - CH_2Cl \\ CH_2 - CH_2Cl\end{>}$$

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИПРИТА

Химически чистый ββ′-дихлордиэтилсульфид представляет собой бесцветное, почти ничем не пахнущее масло. Технические продукты — темного цвета со специфическим запахом, зависящим, вероятно, от присутствия некоторых других сернистых соединений. Температура кипения ββ′-дихлордиэтилсульфида при атмосферном давлении равна 217° [1]; при этом происходит частичное разложение продукта. При охлаждении ββ′-дихлордиэтилсульфид застывает в белое кристаллическое вещество, которое плавится при +14,4° [2]. Удельный вес иприта по данным Мумфорда и Филлипса [3] $d_4^{25} = 1{,}2693$. Они же предложили формулу, по которой можно подсчитать удельный вес иприта при различных температурах:

$$d^t = 1{,}2960 - 0{,}001068 \cdot T,$$

где 0,001068 — изменение плотности иприта при повышении температуры на 1° в пределах от 15 до 90°.

Удельные веса иприта при различных температурах по данным других авторов [4] приведены в табл. 70.

Таблица 70

t°	d	t°	d	t°	d	t°	d	t°	d
0	1,371	20	1,2741	40	1,2531	60	1,2318	80	1,2106
5	1,345	25	1,2686	45	1,2479	65	1,2263	85	1,2051
10	1,320	30	1,2635	50	1,2426	70	1,2210	88	1,2015
15	1,2790	35	1,2584	55	1,2373	75	1,2158	90	1,1996

Изменение объема 1 *г* иприта при повышении температуры на 1° в пределах от 15 до 90° составляет 0,0006895 *см*³.

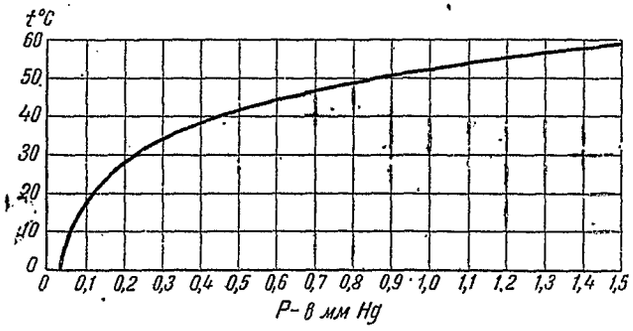
Коэфициент кубического расширения иприта равен 0,000881.

В 1932 г. Мумфорд, Филлипс и Болл [5] опубликовали результаты своей работы по экспериментальному определению упругости пара ββ′-дихлордиэтилсульфида при различных температурах. Эти данные приводятся в табл. 71 и изображены графически на фиг. 33.

[1] Davies, Soc., *117*, 297 (1920).
[2] Mumford, Phillips, Soc., 155 (1928).
[3] Mumford, Phillips, Ball, Soc., 589 (1932).
[4] Wilkinson, Wernlund, Am. Soc., *42*, 1382 (1920).
[5] Mumford Phillips, Ball, Soc., 589 (1932).

Таблица 71

t° C	0°	10°	15°	20°	30°	40°	50°	60°
p *мм* Hg	0,035	0,055	0,075	0,115	0,225	0,45	0,83	1,55



Фиг. 33. Кривая упругости пара ββ′-дихлордиэтилсульфида в зависимости от температуры.

Упругость пара иприта может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 8{,}3937 - \frac{2734{,}5}{T}.$$

Величина поверхностного натяжения иприта при разных температурах:

Таблица 72

t° C	15	20	25
$\sigma \frac{дин}{см}$	43,3	42,7	42,1

Поверхностное натяжение между ипритом и различными водными растворами, применяемыми для удаления иприта с тканей, следующее [1]:

Таблица 73

№ п/п.	Удаляющее вещество	Поверхн. натяжен. в динах на *см*²
1	Водяной пар	42,82
2	Жидкая вода	28,36
3	0,1*N* HCl	28,90
4	0,1*N* NaOH	12,78
5	0,1*N* Na_2CO_3	18,82
6	1% ализариновое масло	14,47
7	1% ализариновое масло в 0,1*N* Na_2CO_3	8,35
8	1% раствор кукурузного масла	12,94
9	1% раствор кукур. масла в 0,1*N* Na_2CO_3	10,91

[1] Harkins, Ewing, Am. Soc., *41*, 1977 (1919); Am. Soc., *42*, 1377 (1920).

Относительная вязкость иприта с $t°$ пл. 14° в зависимости от температуры выражается следующим образом [1]:

Таблица 74

$t°$ C	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
η/η	4,62	4,57	4,52	4,47	4,38	4,30	4,26	4,21	4,20

Теплота сгорания ββ′-дихлордиэтилсульфида составляет 743,3 *кал*. Теплота образования иприта из элементов (ромбической серы, аморфного углерода, газообразного водорода и хлора) составляет 67,9 *кал* [2]. Скрытая теплота плавления иприта около 30 *кал*; его коэфициент рефракции при 15° равен для H_c—1,52776 [3]; N_d—1,53125; H_f—1,53999.

В воде иприт растворяется очень мало. До 10° растворимость иприта в воде с повышением температуры возрастает. При более высоких температурах наряду с растворимостью в более сильной степени возрастает скорость гидролиза иприта. Поэтому количество растворенного (не разложившегося в воде) иприта будет уменьшаться. При 0,6° 0,033%-ный водный раствор иприта является насыщенным. При 10° насыщенный водный раствор содержит 0,07% иприта [4,5], а при 25° его растворимость составляет 0,0043 моля на литр. Таким образом надо считать, что предельное количество иприта, растворяющегося в 1 *л* воды, —это 0,7 *г*. Практически достигаемые концентрации иприта в воде будут 0,4—0,5 *г* в 1 *л*. Иприт хорошо растворяется в различных органических растворителях. Такими растворителями являются одноатомные и многоатомные спирты: ацетон, эфир, ароматические углеводороды, хлорпроизводные углеводородов, сероуглерод, хлорпикрин, тиодигликоль и т. п. Иприт растворяется в нефти и в продуктах, получающихся при фракционировании нефти, —лигроине, бензине, керосине [6]. В жидком парафине иприт растворяется сравнительно мало, еще меньше в вазелине и твердом парафине. Иприт хорошо растворяется в жирах и маслах — оливковом и касторовом масле, рыбьем жире. Хорошими растворителями для иприта является сырое льняное масло, олифа, ланолин, скипидар. При растворении в высыхающих маслах иприт легко окисляется воздухом. Растворимость иприта в нефти и продуктах разгонки нефти имеет практическое значение (удаление иприта с зараженных поверхностей и т. п.). Для этих растворителей характерным является то, что при пониженных температурах растворимость в них дихлордиэтилсульфида становится ограниченной.

Выше некоторой определенной, характерной для каждого растворителя, температуры, называемой критической температурой, иприт смешивается с этим растворителем в любых соотношениях. Критическая температура растворимости для нефтяных погонов оказывается тем ниже, чем ниже лежит температура кипения данного растворителя.

Если гомогенный раствор иприта в нефти и ее погонах, в том числе и в керосине, охладить ниже этой критической температуры, то образуются две жидкие фазы — раствор иприта в растворителе и раствор растворителя в иприте. Концентрация каждого из этих растворов зависит только от температуры и природы растворителя, но не зависит от их относительных количеств.

Критические температуры для некоторых нефтяных погонов приведены в табл. 75. Данные по взаимной растворимости ββ′-дихлордиэтилсульфида и керосина, ββ′-дихлордиэтилсульфида и жидкого парафина приводятся ниже.

Таблица 75

Название	$t°$ кип.	Критич. темп.
Лигроин	40—100°	19°
Газолин	60—180°	20,4°
Керосин	160—260°	25,6°
Жидкий парафин . . .	140—315°	37°

Таблица 76

1. Взаимная растворимость дихлордиэтилсульфида и керосина

$t°$ C	Растворимость в весовых процентах	
	Керосин	Дихлордиэтилсульфид
14,2	60,21	39,79
9,5	66,87	33,13
21,9	15,07	84,93
24,3	18,58	81,42
25,6	23,33	76,67
25,6	24,79	75,21
25,6	26,20	73,80
25,0	31,33	68,67
14,3	10,32	89,68
8,9	8,12	91,88

Таблица 77

2. Взаимная растворимость дихлордиэтилсульфида и жидкого парафина

$t°$ C	Растворимость в весовых процентах	
	Жидкий парафин	Дихлордиэтилсульфид
25,0	9,22	90,78
28,0	11,26	88,74
31,3	13,42	86,58
37,0	36,20	63,80
35,0	45,52	54,48
33,0	52,05	47,95
23,6	61,51	38,49
20,9	70,12	29,88
14,5	75,67	24,33
9,3	78,36	21,64

Взаимная растворимость ββ′-дихлордиэтилсульфида и этилового спирта зависит от температуры и содержания в нем воды. Критическая температура для абсолютного спирта—15,6°, а для 92,5%-ного спирта—38,6° [1].

Некоторые растворители применялись в качестве добавок к иприту при снаряжении артиллерийских химических снарядов. В Германии добавляли от 10 до 25% таких веществ как CCl_4, хлорбензол или нит-

[1] Simon, C. r., *173* (1920).
[2] Heycock, Mills, Soc., *117*, 276 (1920).
[3] Simon, C. r., *170* (1920).
[4] Hopkins, Journ. Pharm., *12*, 393 (1919).
[5] Wilson, Fuller, Schur, Am. Soc., *44*, 2867 (1922).
[6] Thompson, Odeen, Journ. Ind. Eng. Chem., *12* 1057 (1920).

[1] Thompson, Black, Sohl, Am., Soc., *43*, 877 (1921).

робензол. Кроме того, прибавление растворителей вызывает понижение температуры плавления иприта, что позволяет применять его в зимних условиях. Фрайс [1] указывает, что для этих целей можно применять в качестве добавки также хлорпикрин, синильную кислоту и бромацетон. По данным того же автора понижение температуры плавления иприта в зависимости от процентного содержания растворителя для некоторых растворителей выражается следующим образом:

Таблица 78

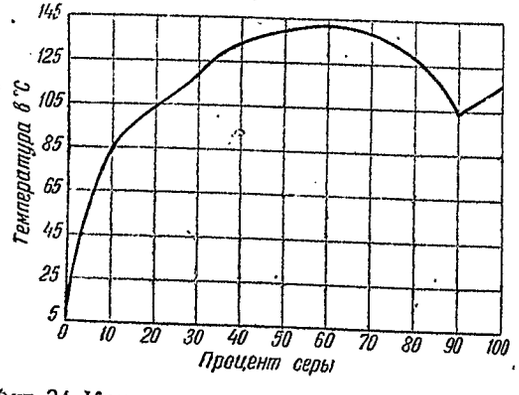
% содержания раствор.	Хлорпикрин	Хлорбензол	Четыреххлористый углерод
0	13,4°	13,4°	13,4°
10	9,8°	8,4°	9,8°
20	6,3°	6,4°	6,6°
30	2,6°	1°	3,1°

Понижение температуры застывания иприта в зависимости от процентного содержания растворителя можно подсчитать, пользуясь следующей формулой:

$$dt = K\frac{n}{n+N},$$

где $K = 38$, n обозначает число молей растворителя, а N — число молей иприта.

Иприт со своей стороны является растворителем для многих веществ; он растворяет сероводород, хлористый водород (при 6°—3%), этилен и серу. Растворимость этилена в иприте следующая: при 15°—1,85 объема в одном объеме иприта, при 95° один объем в одном объеме.



Фиг. 34. Кривая растворимости черенковой серы в дихлордиэтилсульфиде.

Растворимость серы в иприте изучалась довольно подробно [2]. Выяснилось, что ромбическая и моноклиническая сера обладают одинаковой растворимостью. Аморфная сера, нерастворимая в сероуглероде, почти не растворяется (0,14% при 120°) и в иприте.

Результаты определения растворимости черенковой серы в иприте приведены на диаграмме (фиг. 34).

Резина поглощает иприт и растворяется в нем.

[1] Fries Amos, West Clarence, Chemical Warfare, New York (1921).
[2] Wilkinson, Neilson, Wylde, Am. Soc., *42*, 1377 (1920).

4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИПРИТА

ββ′-дихлордиэтилсульфид, как показывает само название, является тиоэфиром и вместе с тем, по характеру связанных с серой радикалов, галоидопроизводным жирного насыщенного углеводорода.

Химические свойства такого соединения со смешанными функциями должны, естественно, отражать свойства соответствующих классов органических веществ. Для удобства мы будем рассматривать функциональные характеристики ββ′-дихлордиэтилсульфида последовательно, сначала как тиоэфира, а затем как галоидопроизводного жирного углеводорода.

Реакции, обусловленные присутствием двухвалентной серы

Окисление. Реакции окисления иприта протекают различно в зависимости от природы окислителя.

Кислород воздуха в обычных условиях не окисляет иприт; в присутствии же некоторых высыхающих масел, а еще лучше терпенов, образуется, иногда количественно, дихлордиэтилсульфоксид [1, 2].

Если к раствору иприта в уксусной кислоте медленно прибавлять перекись водорода или же нагревать иприт с разбавленной азотной кислотой, то получается дихлордиэтилсульфоксид [3]. Последнюю реакцию можно видоизменить таким образом, что к концентрированной азотной кислоте постепенно при комнатной температуре прибавляют ββ′-дихлордиэтилсульфид. Реакция протекает довольно энергично, с большим выделением тепла:

$$S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} + O \longrightarrow O=S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$$

Сульфоксид обычно выпадает в виде белых кристаллических пластинок после разбавления раствора водой [4,5]. Он довольно хорошо растворяется в воде, концентрированных минеральных кислотах (вероятно, в виде соответствующих солей), спирте, эфире, сероуглероде и ацетоне.

Растворимость дихлордиэтилсульфоксида в 100 *см*³ воды при 20° равна 1,2 *г*. В спирте при тех же условиях он растворяется в количестве 4,3 *г*. В кипящем спирте и воде растворимость его почти неограниченна.

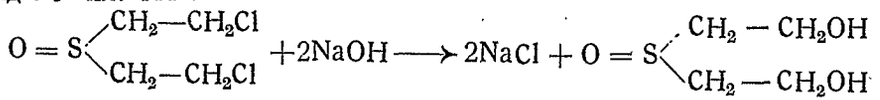
После перекристаллизации из воды или спирта дихлордиэтилсульфоксид имеет $t°$ пл. 109,5°. Он не перегоняется без разложения даже в вакууме.

Главным продуктом распада при перегонке дихлордиэтилсульфоксида является дихлордиэтилсульфид.

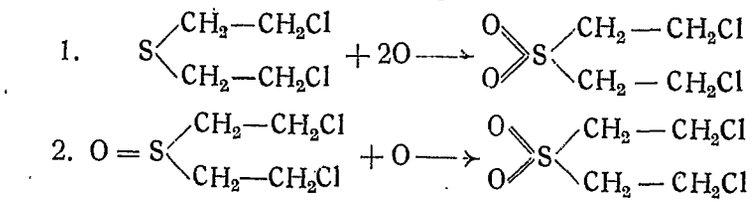
Водой дихлордиэтилсульфоксид не гидролизуется даже при нагревании. Гидролиз происходит лишь при действии водно-спиртового

[1] Walkef, Soc., 1491 (1925).
[2] Bougault, Robin, C. r., *171*, 353 (1920).
[3] Steinkopf, Herold, Stahr, B., *53*, 1007 (1920).
[4] Helfrich, Reid, Am. Soc., *42*, 1208 (1920).
[5] Mann, Pope, Soc., *121*, 594 (1922).

раствора едкой щелочи, при этом образуется диоксидиэтилсульфоксид с $t°$ пл. 111°:



Если иприт или дихлордиэтилсульфоксид окислять крепкой азотной кислотой, перманганатом калия или хромовой кислотой, то в качестве главного продукта реакции получается дихлордиэтилсульфон, который после перекристаллизации из воды или спирта представляет собой белые тонкие пластинчатые кристаллы с $t°$ пл. 56° [1, 2, 3]:



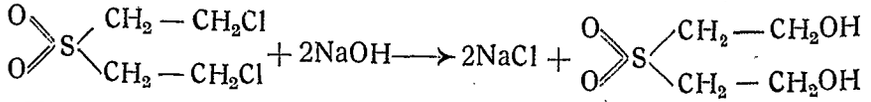
Дихлордиэтилсульфон перегоняется в вакууме (20 *мм*) без разложения при 183°.

Растворимость сульфона в воде и разбавленных минеральных кислотах гораздо меньше растворимости сульфоксида, вероятно, вследствие отсутствия у сульфона основных свойств. При 20° в 100 *см*³ воды растворяется 0,6 *г*, при 100° — 2,4 *г* сульфона.

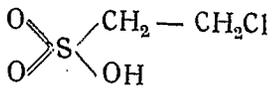
Растворимость сульфона в спирте следующая: при 20° в 100 *см*³ спирта растворяется 7,1 *г*, при повышенной температуре растворимость очень велика.

Водой сульфон гидролизуется значительно лучше сульфоксида, особенно при нагревании.

Если обработать сульфон водно-спиртовым раствором едкой щелочи, то получается диоксидиэтилсульфон — густой сироп, перегоняющийся в пределах 140—165° при 15 *мм* и застывающий в твердое вещество с $t°$ пл. 57—58°:



При нагревании иприта в течение 10 час. в запаянной трубке с дымящей азотной кислотой [4] при 100° образуется β-хлорэтансульфоновая кислота, аммонийная соль которой плавится при 200°.



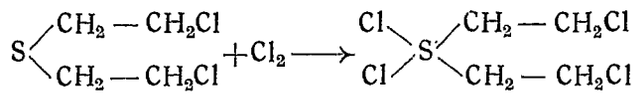
При более продолжительном нагревании и более высокой температуре в этих условиях происходит полное сгорание иприта.

[1] Steinkopf, Herold, Stahr, B., *53*, 1007 (1920).
[2] Davies, Soc., *117*, 297 (1920).
[3] Helfrich, Reid, Am. Soc., *42*, 1208 (1920).
[4] Bennet, Soc., *119*, 418 (1921).

Как сульфид иприт обладает способностью присоединять галоиды и галоидные алкилы с образованием соединений сульфониевого типа.

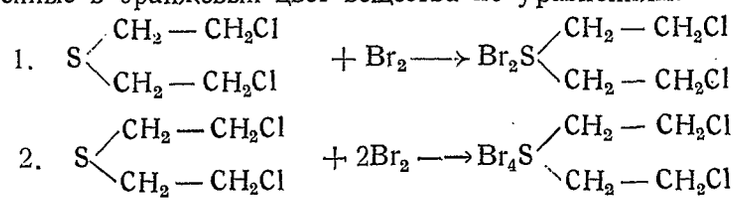
Присоединение к ириту хлора и брома происходит при обработке иприта соответствующим галоидом в среде четыреххлористого углерода.

Реакция хлора с ипритом протекает при температуре от 0° до 5° по схеме:

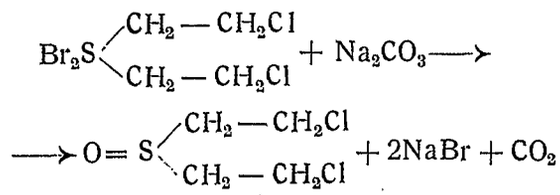


ββ′-дихлордиэтилсульфоний-дихлорид выкристаллизовывается непосредственно из раствора в виде белых игл [1]. О дальнейших превращениях такого дихлорида, а также о действии избытка хлора см. ниже в разделе о хлорировании иприта.

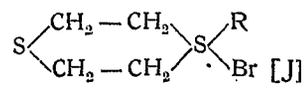
Если обработать иприт раствором брома в CCl_4, то получаются окрашенные в оранжевый цвет вещества по уравнениям:



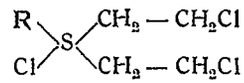
Получающийся по первой реакции ββ′-дихлордиэтилсульфоний-дибромид представляет собой после сушки и очистки яркожелтые кристаллы с $t°$ пл. 43—44°. После обработки раствором соды он превращается в ββ′-дихлордиэтилсульфоксид [2]:



Очень интересно протекает реакция между ββ′-дихлордиэтилсульфидом и галоидопроизводными углеводородов, которые при нагревании в среде абсолютного спирта или эфира дают сульфониевые производные дитиана такого типа:

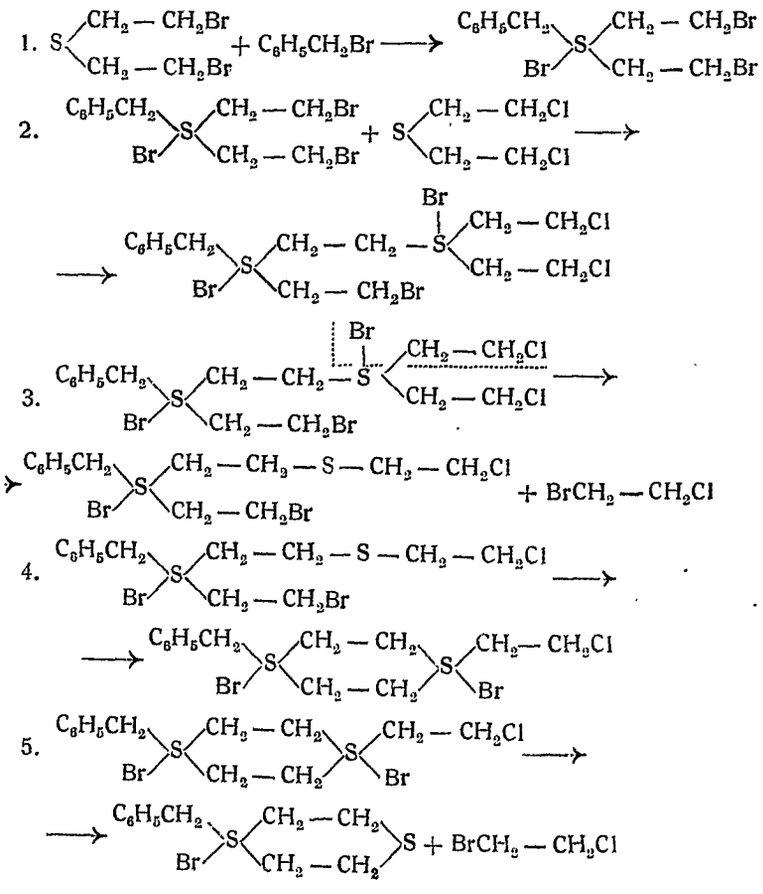


Как было показано недавно Неницеску и Скарлатеску [3], в этом случае происходит замыкание кольца, но не образуется, как предполагали раньше, нормальной соли сульфониевого основания:



[1] Lawson, Dawson, Am. Soc., *49*, 3119 (1927).
[2] Gibson, Pope, Soc., *117*, 271 (1920).
[3] Nenitzescu, Scarlatescu, B., *67*, 1142 (1934).

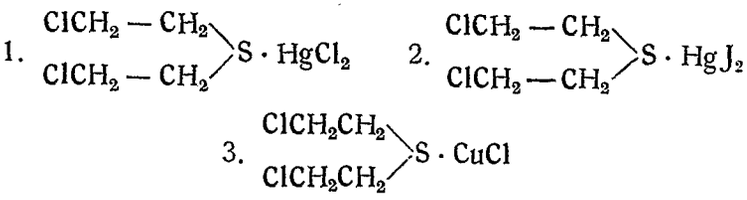
Эти авторы, на основании исследования взаимодействия между ββ′-дихлордиэтилсульфидом и иодистым метилом, а также и бромистым бензилом, предложили новую схему реакции. По их мнению, дихлордиэтилсульфид в первую очередь, непосредственно или промежуточно через нормальные сульфониевые соли, превращается в дибром- или диоддиэтилсульфид. Затем происходит целый ряд превращений, которые можно выразить следующими уравнениями:



Бромбензильное сульфониевое производное дитиана — твердое вещество с t° пл. 146°. Иодметильное сульфониевое производное дитиана плавится при 174°.

Иприт обладает весьма характерной для сульфидов способностью присоединять соли некоторых тяжелых металлов. Так как получающиеся при этом продукты присоединения очень мало, а в некоторых случаях и вовсе не растворимы в воде, то реакцию их образования предложено применять для качественного определения иприта. Очень легко образуются нерастворимые в воде продукты присоединения иприта с дву - и четыреххлористой платиной и треххлористым золотом. Хлорное золото дает ясно выраженный осадок уже при концентрации иприта в растворе 0,001%. Платиновое соединение несколько легче растворимо в воде.

Из других галоидных металлов образуют продукты присоединения с ипритом соли ртути ($HgCl_2$ и более легко HgJ_2) и соли меди [1]:

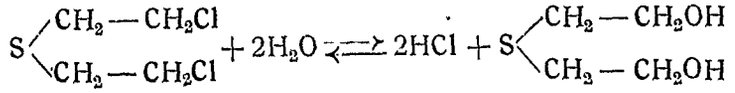


Реакция образования продукта присоединения полухлористой меди к иприту протекает в спиртовой среде; двойная соль осаждается 5%-ным раствором NaCl.

Реакции иприта как галоидного производного

Гидролиз. Вода является очень важным реагентом, с которым особенно приходится считаться при применении и дегазации иприта. Реакция гидролиза иприта имеет поэтому большое практическое значение. Вообще говоря, гидролиз иприта представляет собой довольно сложное явление, которое до сих пор нельзя считать окончательно выясненным.

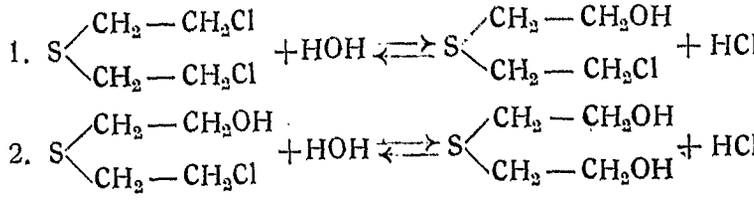
В общем виде процесс гидролиза иприта представляет собой обратимую реакцию, протекающую главным образом по уравнению [2]:



Исследования процесса гидролиза иприта показали, что разложению подвергается иприт, лишь растворенный в воде. Гидролиз же на поверхности раздела двух фаз, нерастворенного иприта и воды, протекает настолько медленно, что практически с ним можно не считаться.

Если иприт целиком растворен в воде, то реакция гидролиза в таком гомогенном растворе протекает в две стадии [3].

В первой стадии вода реагирует с одним атомом хлора ββ′-дихлордиэтилсульфида, образуя β-окси-β′-хлордиэтилсульфид, который затем реагирует еще с одной частицей воды, в результате чего получаются тиодигликоль и соляная кислота:

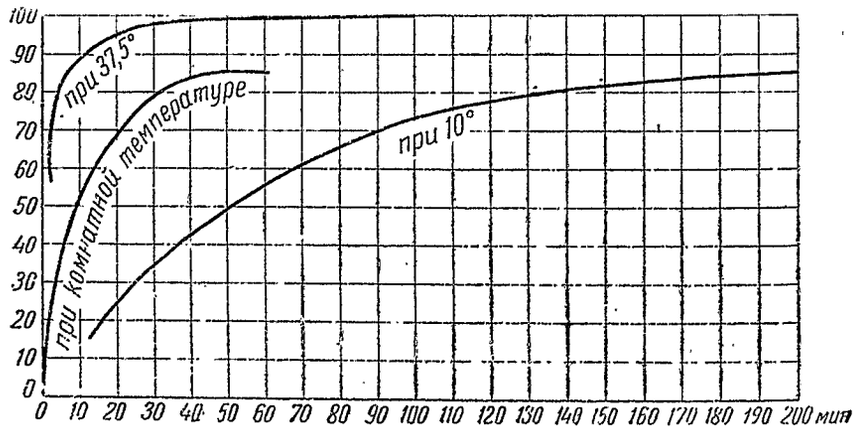


[1] Hollely, Soc., *777*, 898 (1920).
[2] Boulin, Simon, C. r., *770*, 845 (1920).
[3] Wilson, Fuller, Schur, Am. Soc., *44*, 2867 (1922).

Состояние равновесия обеих реакций, которые являются обратимыми, неодинаково. Равновесие второй стадии почти целиком сдвинуто в сторону образования тиодигликоля. Процесс можно сдвинуть в противоположную сторону лишь в присутствии большого избытка концентрированной соляной кислоты.

Промежуточное соединение β-окси-β-хлордиэтилсульфид выделить из реакционной смеси не удается; это является доказательством того, что реакция во второй стадии протекает очень быстро.

Таким образом скорость первой реакции определяет скорость гидролиза в целом.



Фиг. 35. Кривая скорости гидролиза иприта.

Так как в гомогенном растворе концентрацию воды можно полагать величиной постоянной, то реакция гидролиза иприта относится к типу псевдомономолекулярных реакций. Скорость гидролиза иприта в этом случае определяется константой скорости самой реакции. Константа скорости для мономолекулярных реакций равна:

$$\frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C_0 - C_t},$$

где t — время реакции,

C_0 — начальная концентрация иприта,

C_t — конечная концентрация иприта.

Значения константы скорости гидролиза иприта, найденные экспериментально при различных температурах, приведены ниже:

$t°$	K
14,5	0,0280
24,6	0,097
36,8	0,385

Эти данные указывают на то, что скорость гидролиза иприта значительно возрастает с повышением температуры. Гидролиз иприта, как процесс обратимый, при обычной температуре практически до конца не доходит. Вначале процесс гидролиза протекает со сравнительно большой скоростью, затем с течением времени гидролиз постепенно замедляется, и в определенный момент практически наступает равновесие. Достигаемая при этом степень гидролиза зависит от начальной концентрации и, главным образом, от температуры.

По данным Гопкинса [1] скорость гидролиза иприта в водных разбавленных растворах, выраженная в процентах, для некоторых температур следующая (табл. 79 и фиг. 35):

Таблица 79

$t°=0{,}6°$		$t°=10°$		$t°=37{,}5°$	
% гидр. ипр.	Время в мин.	% гидр. ипр.	Время в мин.	% гидр. ипр.	Время в мин.
5,7	15	14,71	12	58,9	2
10,09	22	20,64	15	82,9	3
15,29	30	25,43	20	91,3	5
19,04	45	30,06	25	94,9	7
25,87	60	35,14	30	96,2	19
28,95	75	42,47	40	97,0	20
33,56	90	50,37	51	97,4	25
39,43	105	61,55	70	99,9	35
41,35	125	66,45	80	100,0	60
47,98	150	72,54	97		
52,02	165	77,87	121		
55,11	180	81,70	153		
		85,51	211		

Как видно из табл. 79, гидролиз иприта на холоду протекает весьма медленно. При обычной комнатной температуре зависимость гидролиза от времени показана в табл. 80.

Таблица 80

Время в мин.	0	10	20	30	40	50	60
% гидр. ипр.	0	50	70	79	84	85	85

Таким образом при обычной температуре в первые часы разлагается 80—90% иприта, имеющегося в растворе.

Добавление к раствору соляной кислоты, являющейся одним из продуктов гидролиза иприта, замедляет реакцию. Почти такое же действие оказывают и хлористые соли металлов. Щелочи и щелочные соли в очень небольших концентрациях несколько ускоряют гидролиз и, связывая соляную кислоту, повышают степень гидролиза иприта. Большие концентрации щелочей оказывают, наоборот, замедляющее действие.

Иначе протекает гидролиз в гетерогенной среде. В этом случае имеются две не смешивающиеся фазы: насыщенный раствор иприта в воде и нерастворенный иприт. В водной фазе процесс гидролиза протекает так же, как и в гомогенном растворе. Что же касается нерастворенного иприта, то он по мере хода гидролиза будет переходить в раствор. Таким образом скорость гидролиза иприта в гетерогенной

[1] Hopkins, Journ. Pharm., *12*, 393—403 (1919).

среде зависит от скорости гидролиза растворенного иприта и от скорости растворения иприта. Так как при обычной температуре скорость растворения иприта в воде так же, как и скорость гидролиза, очень мала, то и гидролиз иприта в целом (если рассчитывать на весь присутствующий иприт — и растворенный в воде, и находящийся как вторая жидкая фаза) протекает очень медленно. Уже при небольших избытках нерастворенного иприта через 8—12 час. лишь 50—60% его оказываются гидролизованными. Повышение температуры и в этом случае увеличивает скорость гидролиза.

Было найдено, что время, необходимое для полного гидролиза смеси иприта с водой (1 : 200), при температурах 100°, 50° и 20° относится соответственно, как 1 : 75 : 300 [1].

При продолжительном кипячении гетерогенного раствора иприта в воде практически можно разложить весь имеющийся дихлордиэтилсульфид до конца. Время, необходимое для полного гидролиза иприта в таких условиях, будет зависеть помимо температуры еще от количественного соотношения между водой и ипритом.

Если нагревать иприт с водяным паром при повышенном давлении, то полный гидролиз наступает очень быстро.

Небольшие концентрации щелочей и щелочных солей, повидимому, и в гетерогенной среде несколько ускоряют реакцию; наоборот, более крепкие растворы щелочей замедляют гидролиз. Так, если оставить на некоторое время стоять спокойно иприт с нормальным раствором КОН при температуре, равной 50°, то гидролиз протекает в три с лишним раза медленнее, нежели при разложении чистой водой.

Таким образом гидролиз иприта в гетерогенной среде, особенно на холоду, протекает чрезвычайно медленно, и это обстоятельство, ввиду крайне малой растворимости иприта в воде, делает затруднительным пользование водой как дегазационным средством.

Поэтому большое значение могут иметь различного рода добавки, которые ускоряли бы реакцию гидролиза и доводили бы разложение иприта до конца. Одной из таких добавок является кремневокислый натрий, растворимое стекло, или так называемый силикат, который предложено применять в виде 1%-ного раствора [2].

Еще более сильное влияние на ускорение реакции гидролиза иприта оказывают щелочные растворы сульфированного кукурузного масла. При употреблении раствора, содержащего 3% сульфированного масла и 2% соды, гидролиз иприта при —85° заканчивается полностью через 35 мин. [3].

Столь значительное в этих условиях ускорение гидролиза объясняется тем, что образующаяся соляная кислота создает у границы соприкосновения иприта с водой кислую или близкую к нейтральной среду. При этом растворяющееся в щелочах сульфированное кукурузное масло выделяется здесь в виде эмульсии. Мельчайшие глобулы этой эмульсии растворяют иприт, вообще хорошо растворяющийся в этих маслах, и под влиянием перемешивания попадают в щелочные слои раствора, там растворяются и выделяют иприт непосредственно в водную фазу. Следовательно, щелочной раствор сульфированного кукурузного масла является как бы переносчиком иприта, искусственно увеличивая тем самым скорость растворения.

[1] Boulin, Simon, C. r., *170*, 845 (1920).
[2] Kramer, Kolloid. Ztschr., *31*, 150 (1923).
[3] Wilson, Fuller, Schur, Am. Soc., *44*, 286—78 (1922).

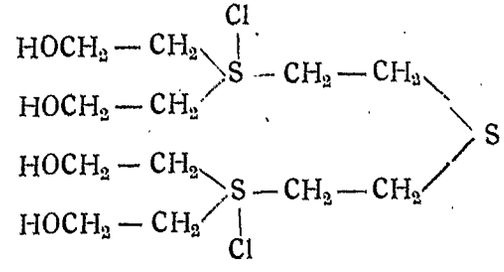
Скорость самой реакции гидролиза при этом совершенно не увеличивается и растворимость иприта в воде не повышается.

Растворы щелочного мыла не доводят гидролиз до конца в течение 35 мин. и особенно непригодны для разложения иприта на ткани. В этом случае образуется пленка, отделяющая раствор мыла от иприта, в результате образования каучукообразных соединений, повидимому, эфиров жирных кислот и тиодигликоля.

Совершенно иная картина получается при гидролизе иприта небольшими количествами (2—6 объемов) воды. Характер протекающих в данном случае реакций достаточно сложен в силу того, что между ипритом и образующимися при гидролизе β-окси-β′-хлордиэтилсульфидом и тиодигликолем происходит побочный процесс взаимной конденсации с образованием целого ряда веществ сульфониевого типа.

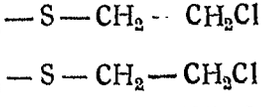
Исследования показали, что сиропообразная масса, получающаяся в результате гидролиза иприта небольшим объемом воды, содержит наряду с незначительными количествами тиодигликоля смесь веществ двух типов [1].

Одни вещества могут дальше гидролизоваться водой и образуют при нагревании с концентрированной соляной кислотой нерастворимое в воде масло, главным образом иприт. Другие же вещества водой не гидролизуются и не изменяются при нагревании с концентрированной соляной кислотой. В числе веществ первого типа, т. е. образующих при обработке концентрированной соляной кислотой обратно иприт, повидимому, находится продукт присоединения двух молекул тиодигликоля к одной молекуле иприта:



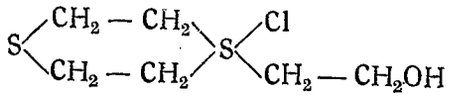
Это вещество было получено также синтетически и представляет собой бесцветные кристаллы с $t°$ пл. 101,5—103°.

В небольшом количестве выделен также этилен-бис-β-хлорэтилсульфид:

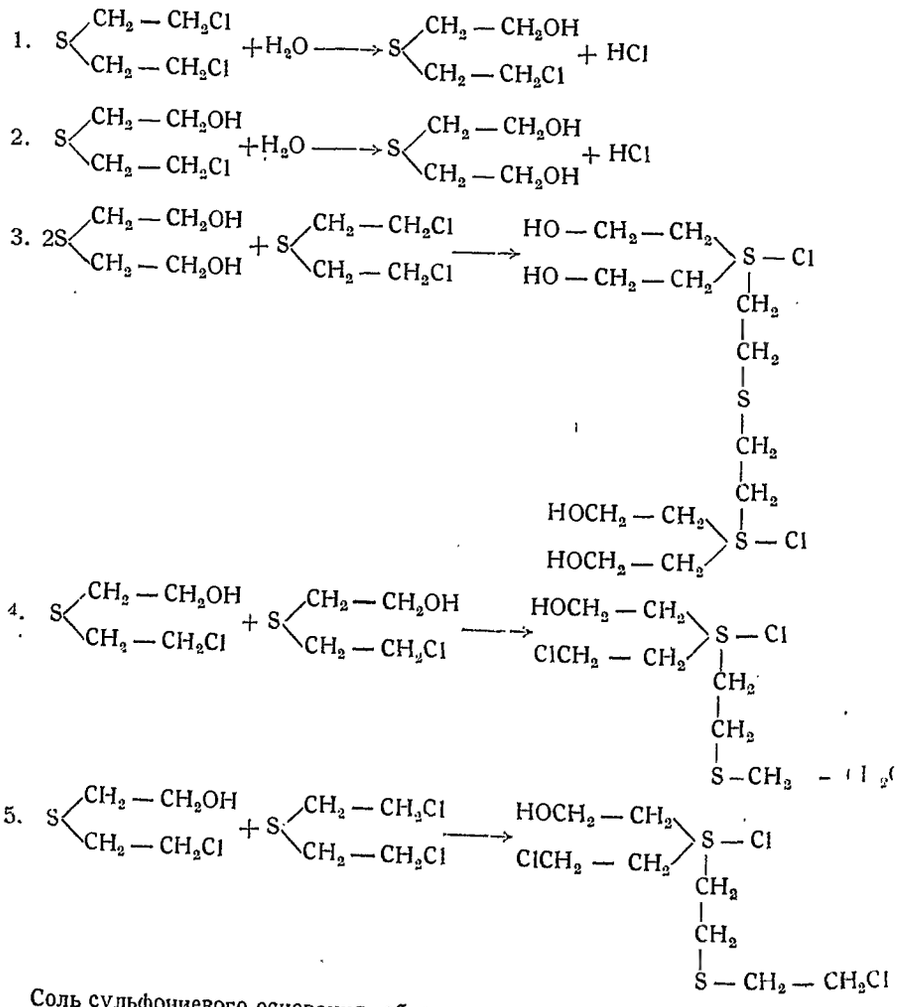


[1] Davies, Oxford, Am. Soc., 224 (1931); C., I, 2189 (1931).

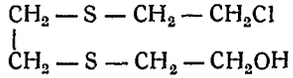
Вещества второго типа получаются в значительном количестве только тогда, когда воды берется возможно меньшее количество. Они представляют соли сульфониевых оснований, хорошо растворимые в воде. Из смеси таких веществ было выделено в чистом виде лишь одно (идентичное с продуктом, получающимся при конденсации 1,—4 дитиана с этиленхлоргидрином) — 1,—4-дитиан-1-β-оксиэтилсульфоний-хлорид, представляющий собой бесцветные кристаллы с $t°$ пл. 175°:



Схему гидролиза и теоретически возможные пути образования получающихся продуктов можно изобразить следующими уравнениями:

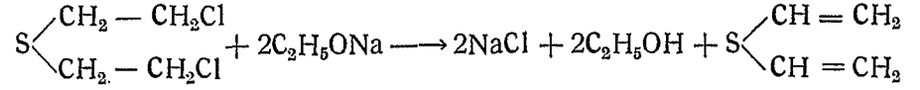


Соль сульфониевого основания, образующегося по реакции 4, может отщепить этиленхлоргидрин, а соль, образующаяся по реакции 5, может отщепить хлористый этилен, в результате чего должен получиться не выделенный синтетически этилен-бис-β-оксиэтил-β′-хлорэтилсульфид:



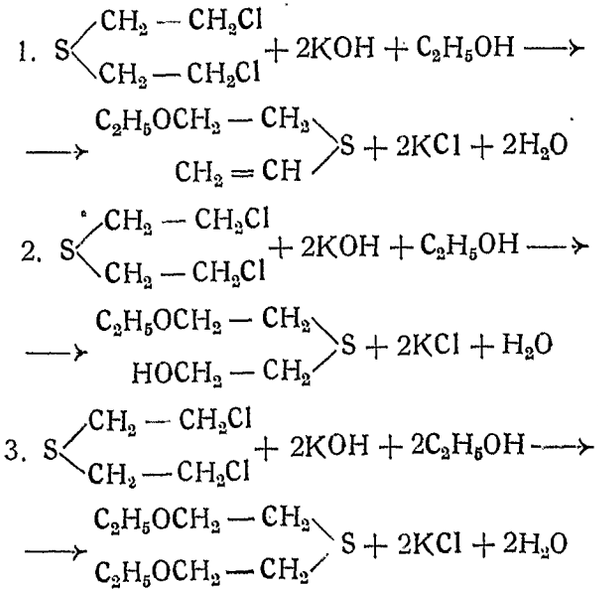
В последнем соединении должно произойти внутреннее образование соли сульфониевого основания с замыканием цикла, и таким образом, вероятно, получается 1,—4-дитиан-1-β-оксиэтилсульфоний-хлорид.

Если обработать иприт 20%-ным спиртовым раствором алкоголята натрия, то происходит отщепление хлористого водорода и образуется непредельное соединение — дивинилсульфид [1]. Реакция протекает по схеме:



Раствор алкоголята в водном спирте будет частично гидролизовать иприт по обычной схеме с образованием тиодигликоля благодаря тому, что в нем содержится и едкий натр. Дивинилсульфид представляет собой бесцветную, неприятно пахнущую, быстро полимеризующуюся жидкость с $t°$ кип. 85—86°.

По данным Дэвиса и Оксфорд [2] при обработке иприта 4 молями 20%-ного водно-спиртового раствора едкого калия наряду с дивинилсульфидом образуются некоторые другие вещества по схеме:

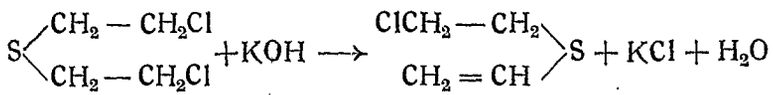


β-этоксиэтилвинилсульфид представляет собой бесцветную жидкость с $t°$ кип. 65° при 8 *мм*, β-этокси-β′-оксидиэтилсульфид — жидкость

[1] Helfrich, Reid, Am. Soc., 42, 1208—1232 (1920).
[2] Davies, Oxford, Soc., 224 (1931).

с $t°$ кип. 117,5° при 4 *мм*, ββ′-диэтоксиэтилсульфид—жидкость с $t°$ кип. 101—102° при 4 *мм*.

Если применять 1 моль 20%-ного водно-спиртового раствора KOH, получается β-хлорэтилвинилсульфид с t кип. 71—72° при 50 *мм* по уравнению:

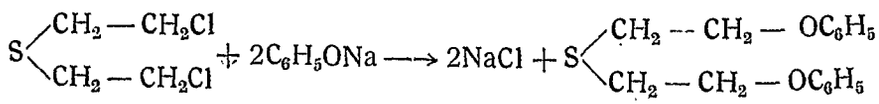


При медленном разложении иприта водно-спиртовыми растворами едкого калия образуются тяжелые, нерастворимые в воде маслянистые жидкости, удельный вес которых различен в зависимости от процентного содержания воды в растворе [1].

Так, при обработке иприта водно-спиртовыми растворами едкого калия с содержанием воды не выше 20% удельный вес получающихся продуктов меньше единицы и выход 33,5—33,6%. При большем содержании воды удельный вес становится больше единицы, и выхода резко снижаются, достигая при 43% воды 16%.

Эти масла, повидимому, представляют собою различного рода полимеры дивинилсульфида.

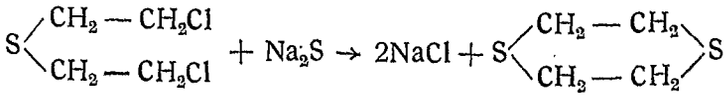
Конденсация иприта с фенолятом приводит к образованию ββ′-дифеноксидиэтилсульфида по схеме [2]:



ββ′-дифеноксидиэтилсульфид — белое кристаллическое вещество с $t°$ пл. 54,2°. Лучше всего эта реакция протекает с фенолятом натрия; другие фенолы реагируют хуже, а некоторые и вовсе не вступают в эту реакцию.

Характерным для иприта, как галоидного алкила, являются реакции взаимодействия с щелочными солями различных неорганических и органических кислот.

Так, иприт реагирует с сернистым натрием в спиртовой среде, образуя 1,-4-дитиан по уравнению [3]:

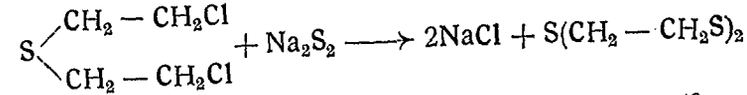


Дитиан — твердое кристаллическое вещество с $t°$ пл. 111° и $t°$ кип. 205°. Эта реакция может быть использована для дегазации иприта.

Точно таким же образом реагируют с ипритом и полисульфиды натрия. Простейший полисульфид — двусернистый натрий, реагируя

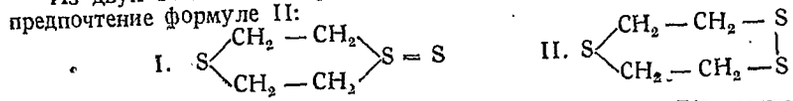
[1] Bales, Nickelson, Soc., *121*, 2137 (1922); *123*, 2486 (1923).
[2] Helfrich, Reid, *42*, 1208—1232 (1920).
[3] V. Meyer, B., *19*, 3259 (1886).

с ипритом, образует трисульфид по схеме:

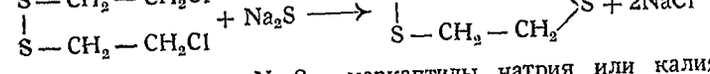


Диэтилентрисульфид представляет собой кристаллы с $t°$ пл. 74°.

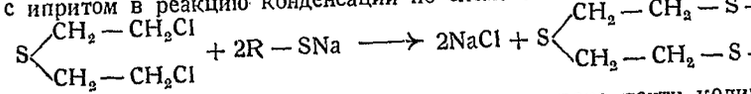
Из двух возможных структурных формул этого соединения следует отдать предпочтение формуле II:



Это подтверждается тем, что подобный трисульфид с $t°$ пл. 74° получен также путем взаимодействия ββ′-дихлордиэтилдисульфида с Na_2S по уравнению [1,2]:

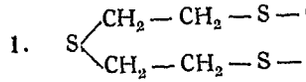
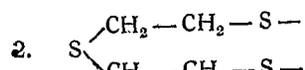
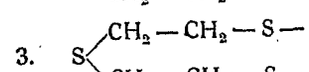
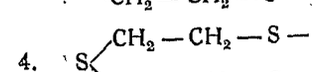


Органические производные Na_2S — меркаптиды натрия или калия вступают с ипритом в реакцию конденсации по схеме [3]:



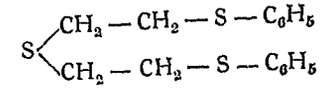
Реакция протекает при нагревании в спиртовом растворе почти количественно.

Получены продукты конденсации иприта с этил-, пропил-, бутил- и изоамилмеркаптидом, физические свойства которых следующие:

1.  — бис-β-этилмеркаптодиэтилсульфид, $t°$ кип. 173 — 175°, $t°$ пл. 17°.
2.  — бис-β-пропилмеркаптодиэтилсульфид, $t°$ кип. 193 — 195° при 22 *мм*, $t°$ пл. 27,5°.
3.  — бис - β-бутилмеркаптодиэтилсульфид, $t°$ кип. 222 — 223° при 21 *мм*, $t°$ пл. 17,5°.
4.  — бис-β-изоамилмеркаптодиэтилсульфид, $t°$ кип. 170° при 4 *мм*, $t°$ пл. 20°.

Тиофеноляты реагируют с ипритом по такой же точно схеме, как и меркаптиды, давая почти количественно соответствующие трисульфиды. Они представляют собой кристаллические, нерастворимые в воде и кристаллизующиеся из спирта вещества:

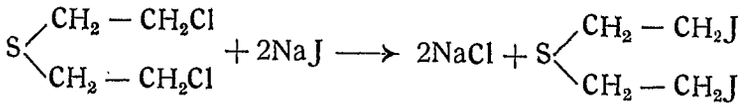
Получающийся в результате конденсации тиофенолята с ипритом



[1] Bennet, Soc., *119*, 418 (1921).
[2] Fromm, Jörg, B., *58*, 304 (1925).
[3] Helfrich, Reid, Am. Soc., *42*, 1208 (1920).

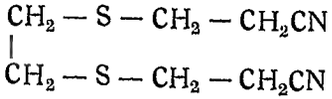
бис-β-фенилмеркаптодиэтилсульфид — белое кристаллическое вещество с $t°$ пл. 57,5°. Окислением таких трисульфидов получены соответствующие трисульфоксиды и трисульфоны.

При нагревании иприта со спиртовым раствором иодистого натрия с хорошим выходом получается ββ′-дииоддиэтилсульфид [1]:

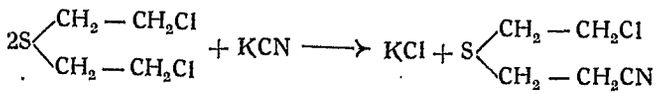


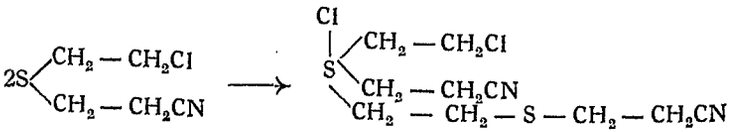
Дииоддиэтилсульфид растворим в воде значительно менее дихлордиэтилсульфида, и поэтому при разбавлении водой спиртового раствора выпадает твердый дииоддиэтилсульфид, который после перекристаллизации из спирта плавится при 55—60° (см. индикацию иприта).

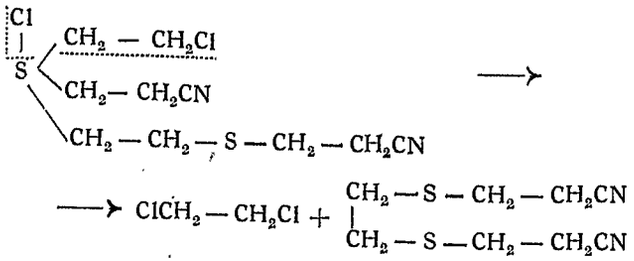
Реакция иприта с цианистым калием не приводит к непосредственному обмену галоида на цианогруппу, а протекает более сложно. В результате реакции получается с небольшим выходом твердое вещество, кристаллизующееся из бензола в виде бесцветных микроскопических игл с $t°$ пл. 91—91,5° [2]. Это вещество не растворяется в воде, но растворяется в спирте и, повидимому, является этилен-бис-дициансульфидом:



По аналогии с реакцией взаимной конденсации двух молекул иприта, о которой речь будет итти ниже, механизм реакции образования этилен-бис-дициансульфида можно изобразить следующими уравнениями:

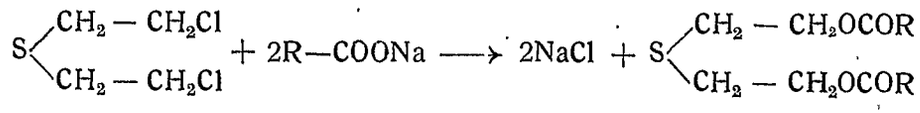
1. 

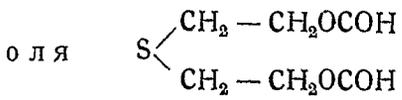
2. 

3. 

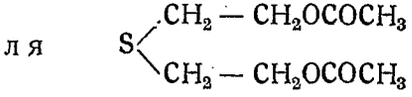
Замена галоида в ββ′-дихлордиэтилсульфиде на группу —CNS происходит при нагревании иприта с роданистым натрием в ацетоновом растворе. Образующийся ββ′-диродандиэтилсульфид кристаллизуется из эфира в виде светложелтых кристаллов с $t°$ пл. 35° [1]:

С безводными солями карбоновых кислот иприт реагирует с образованием соответствующих эфиров тиодигликоля по уравнению [2]:



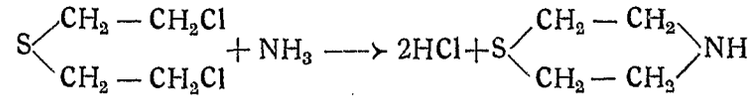
Дифор миат тиодигликоля 

— жидкость с $t°$ кип. 135° при 15 *мм*.

Диацетат тиодигликоля 

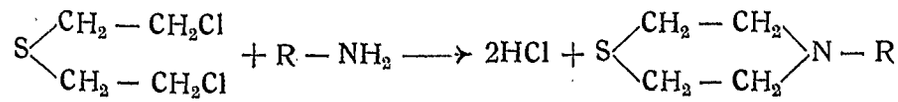
— жидкость с $t°$ кип. 156° при 15 *мм*.

Реакции иприта с аммиаком и аминами. Иприт реагирует с аммиаком в спиртовой среде лишь при нагревании в автоклаве или запаянной трубке. При этом образуется 1,4-тиазан [3, 4], который представляет собой бесцветную жидкость с $t°$ кип. 169°:



1,4-тиазан смешивается с водой и с органическими растворителями во всех отношениях. Он обладает неприятным запахом, несколько напоминающим запах пиридина. По своим химическим свойствам 1,4-тиазан является очень сильным основанием, дает с кислотами соли и быстро притягивает углекислоту из воздуха. Он энергично реагирует с металлическим калием при слабом нагревании.

Первичные жирные амины реагируют с ипритом, образуя производные тиазана:

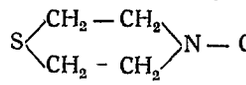


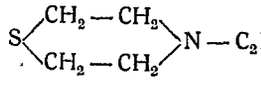
Реакция протекает в спиртовом растворе в присутствии углекислого натрия.

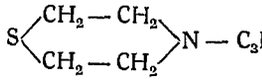
[1] Helfrich, Reid, Am. Soc., *42*, 1208 (1920).
[2] Davies, Soc., *117*, 299 (1920).

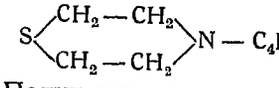
[1] Steinkopf, Herold, Stahr, B., *53*, 1007 (1920).
[2] Helfrich, Reid, Am. Soc., *42*, 1208 (1920).
[3] Clark, Soc., *101*, 1583—1590 (1912).
[4] Davies, Soc., *117*, 297 (1920).

Низшие представители алкилзамещенных тиазана обладают следующими физико-химическими свойствами:

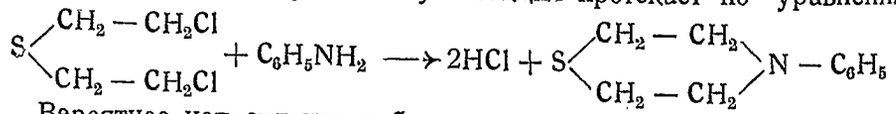
1.  — метилтиазан, жидкость с $t°$ кип. 163—164°; сильное основание, дымит в присутствии паров кислоты; смешивается с водой и с органическими растворителями.

2.  — этилтиазан, жидкость с $t°$ кип. 184°.

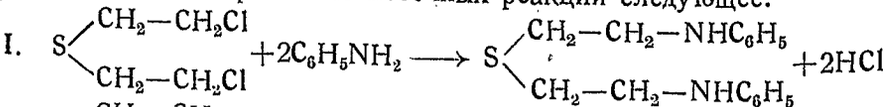
3.  — пропилтиазан, жидкость с $t°$ кип. 82,5—83,5° при 12 *мм*.

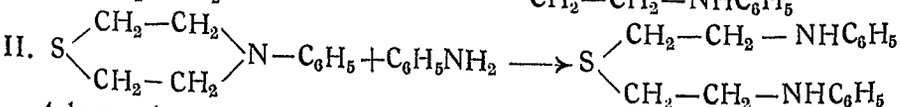
4.  — бутилтиазан, жидкость с $t°$ кип. 118° при 33 *мм*.

Получение ароматических замещенных тиазана [1] из первичных ароматических аминов и иприта связано с большими трудностями из-за плохой растворимости получающихся веществ, препятствующей их очистке. Кроме того, возможна вторичная реакция с избытком ароматического амина, в результате чего, повидимому, происходит разрыв гетероциклического кольца. Получающееся в этом случае вещество легко растворимо в разбавленной соляной кислоте. После нейтрализации полученного кислого раствора выделяется масло более тяжелое, чем вода, и малолетучее с водяным паром. Для получения 4-фенил-1-тиазана из иприта и анилина реакцию необходимо вести на холоду в присутствии избытка анилина для того, чтобы связать выделяющуюся при этом соляную кислоту. Реакция протекает по уравнению



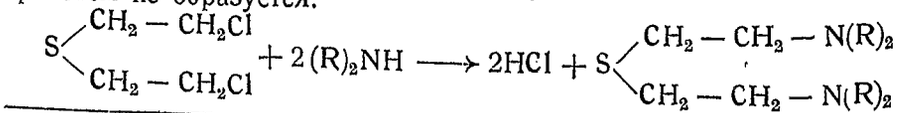
Вероятное направление побочных реакций следующее:

I. 

II. 

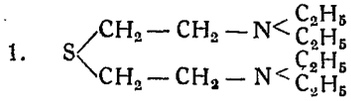
4-фенил-1-тиазан представляет собой белый порошок с $t°$ пл. 108—111°. Он не растворим в воде и в большей части органических растворителей, растворим в горячем толуоле; обладает чрезвычайно слабыми основными свойствами и мало растворим в горячей соляной кислоте.

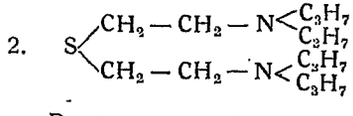
Вторичные амины [2] также реагируют с ипритом. В данном случае в реакцию вступают две молекулы амина, и циклического соединения при этом не образуется:



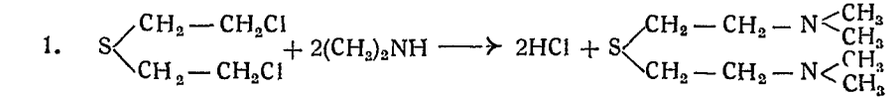
[1] Helfrich, Reid, Am. Soc., *42*, 1208 (1920)

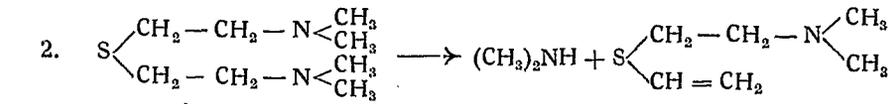
Получающиеся по этой схеме продукты конденсации иприта с вторичными аминами жирного ряда представляют собой бесцветные жидкости, почти нерастворимые в воде, растворимые в органических растворителях.

1.  ββ′-диэтиламинодиэтилсульфид — жидкость с $t°$ кип. 139—140° при 9 *мм*.

2.  ββ′-дипропиламинодиэтилсульфид — жидкость с $t°$ кип. 194° при 19 *мм*.

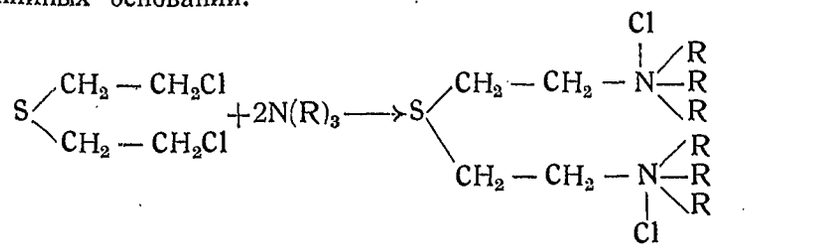
Реакция иприта с диметиламином протекает, однако, таким образом, что получается β-диметиламиноэтилвинилсульфид, повидимому, в результате отрыва одной аминогруппы с образованием двойной связи:

1. 

2. 

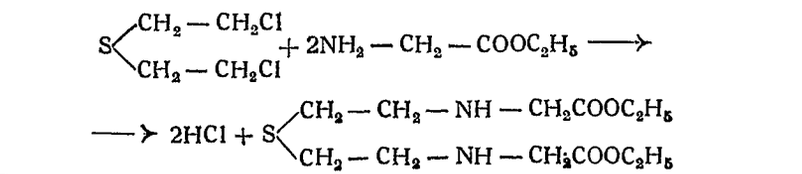
Диметиламиноэтилвинилсульфид — жидкость с $t°$ кип. 168,5°.

Третичные амины при реакции с ипритом непосредственно к нему присоединяются [1]. В этом случае иприт, являющийся, как известно, не только сульфидом, но одновременно и галоидным алкилом, присоединяется к третичному амину с образованием галоидозамещенных аммонийных оснований:



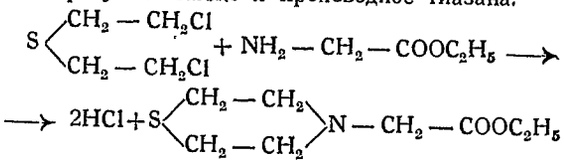
Продукт присоединения триметиламина к иприту образуется при нагревании смеси обоих веществ при 100° в течение 6 час. и представляет собой кристаллы с $t°$ пл. 135,5°.

Аминокислоты в реакцию с ипритом вступают с трудом. Значительно легче реагируют их эфиры [2]. Последняя реакция протекает в спиртовой среде в присутствии Na_2CO_3 и CH_3COONa по схеме:



[1] Lawson, Reid, Am. Soc., *47*, 2821 (1925).
[2] Cashmore, Mc. Combie, Soc., *123*, 2884 (1923).

Получающееся вещество — жидкость с $t°$ кип. 159—160° при 15 *мм*. Наряду с этим соединением образуется также и производное тиазана:



Хлорирование иприта. Реакция последовательного хлорирования ββ′-дихлордиэтилсульфида представляется достаточно сложной, и предложенные схемы хлорирования нельзя считать вполне достоверными.

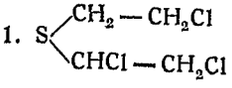
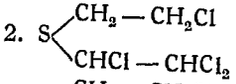
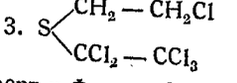
Если пропускать сухой хлор в β3′-дихлордиэтилсульфид, то происходит медленное поглощение его и смесь при этом постепенно разогревается. Через некоторое время после начала хлорирования начинает выделяться хлористый водород и температура поднимается приблизительно до 50°.

Опыты, предпринятые английскими химиками Маном и Попом[1] с целью выделить некоторые индивидуальные вещества с определенным содержанием хлора в молекуле диэтилсульфида, показали, что при хлорировании иприта одной, двумя и более молекулами хлора образуется смесь различных хлорпроизводных и получить какой-либо компонент в отдельности невозможно. При перегонке продукта хлорирования иприта под атмосферным давлением происходит частичное разложение, а фракционная перегонка в вакууме не дает возможности выделить погоны с постоянной точкой кипения.

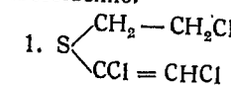
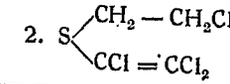
При многократной фракционной перегонке полученной смеси в особых условиях, в вакууме, Ману и Попу удалось выделить несколько веществ с определенными физико-химическими константами. Выделенные хлорпроизводные иприта представляли собой бесцветные жидкости, которые на солнечном свету постепенно приобретали светлозеленый оттенок.

Эти вещества обладают очень низкой температурой плавления, практически не обладают нарывным действием; по запаху напоминают иприт. По своим химическим свойствам они обращают на себя внимание тем, что по мере увеличения числа атомов хлора в молекуле такие продукты труднее окисляются.

Ман и Поп считают, что ими были выделены следующие вещества:

1.  — αββ′-трихлордиэтилсульфид с $t°$ кип. 106,5—108° при 15 *мм*;
2.  — αβββ′-тетрахлордиэтилсульфид с $t°$ кип. 123—125° при 15 *мм*.
3.  — ααβββ′-гексахлордиэтилсульфид с $t°$ кип. 160—161° при 15 *мм*.

Мумфорд и Филлипс[2] в позднейшей работе придерживаются той точки зрения, что полученные Маном и Попом трихлор- и тетрахлорпроизводные иприта являются соответственно:

1.  — αβ-дихлорвинил-β-дихлорэтилсульфидом и
2.  — αββ-трихлорвинил-β-хлорэтилсульфидом.

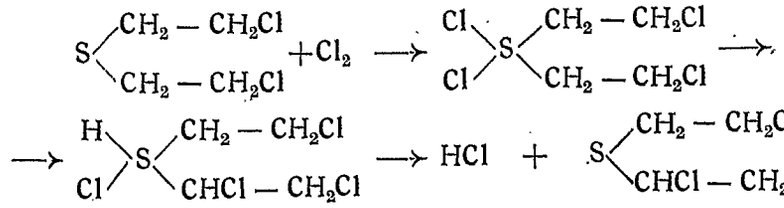
[1] Mann, Pope, Soc., *121*, 594 (1922).
[2] Mumford, Phillips, Soc., *155* (1928).

Если пропускать хлор в иприт при 100°, то в струе хлора будет медленно отгоняться двухлористая сера, и поглощение хлора прекращается приблизительно через 22 часа.

При перегонке продукта хлорирования получаются смесь монохлористой и двухлористой серы и масло, кипящее при 130—175°, из которого при дальнейшей фракционной перегонке удается выделить αββ-тетрахлорэтан с $t°$ кип. 129—130° и пентахлорэтан с $t°$ кип. 159—161°. Кроме того, в перегонной колбе остается кристаллическое вещество с $t°$ пл. 185°, являющееся гексахлорэтаном.

В дальнейшем много ценного в изучение процесса хлорирования иприта было внесено исследованиями американских химиков Лаусона и Даусона [1].

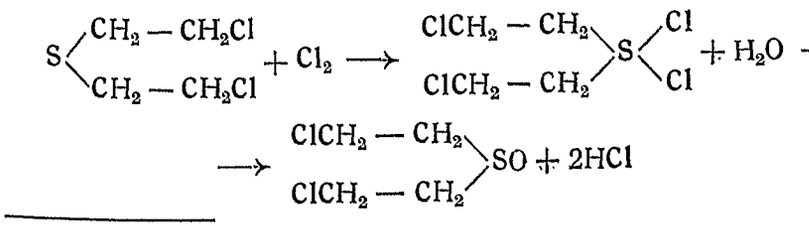
Основываясь на том, что ββ′-дихлордиэтилсульфид легко и быстро хлорируется, они высказали предположение, а затем и экспериментально доказали, что в процессе хлорирования к ириту предварительно присоединяется одна молекула хлора и образуется непрочный сульфоний-дихлорид. Затем сульфоний-дихлорид претерпевает внутримолекулярную перегруппировку, в результате чего хлор обменивается местами с атомом водорода, находящимся у α-углеродного атома, и выделяется молекула хлористого водорода:



Действительно, при хлорировании раствора ββ′-дихлорэтилсульфида в CCl_4 при 0—5° хлористый водород не выделяется и продукт присоединения хлора к ириту выкристаллизовывается непосредственно из раствора в виде белых игл.

Соединение это оказывается нестойким и уже при комнатной температуре даже в отсутствии влаги расплывается, причем одновременно происходит обильное выделение газообразного хлористого водорода и образуется трихлордиэтилсульфид.

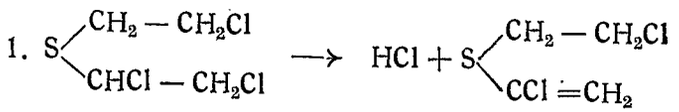
Если же продукт присоединения хлора к ириту оставить на воздухе или процесс хлорирования вести в растворе 95%-ного спирта, то главным образом получается ββ′-дихлордиэтилсульфоксид, что можно объяснить следующей схемой:

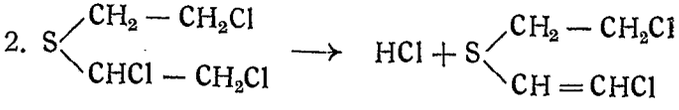


[1] Lawson, Dawson, Am. Soc., *49*, 3119 (1927).

Получающийся таким образом αββ′-трихлордиэтилсульфид является достаточно чистым, во всяком случае мало загрязненным другими продуктами хлорирования веществом. Попытки подвергнуть его фракционной перегонке приводят к разложению с выделением большого количества хлористого водорода. Во время самой перегонки выделить какую-либо фракцию с резкой температурой кипения не удается, и лишь после неоднократных фракционировок можно отобрать две небольшие фракции с $t°$ кип. 73,5—74,5° и 69,5—70,5° при 4 *мм*, анализ которых показал, что обе они имеют одну и ту же эмпирическую формулу, соответствующую хлорэтил-хлорвинилсульфиду.

Образование этих изомерных соединений ясно из следующей схемы:





Исходя из того факта, что соединения, содержащие хлорированные этильные группы, непрочны и при перегонке распадаются с выделением хлористого водорода, Лаусон и Даусон высказали предположение, что ββ′-дихлордиэтилсульфид может реагировать с одной, двумя, тремя и четырьмя молекулами хлора и давать три-, тетра-, пента- и гексахлорпроизводные диэтилсульфида; хлор при этом реагирует только с одной этильной группой.

Три первых соединения при перегонке отщепляют хлористый водород и образуют соответствующие винильные производные. Хлор в этих случаях может отщепляться как из α-, так и из β-положения.

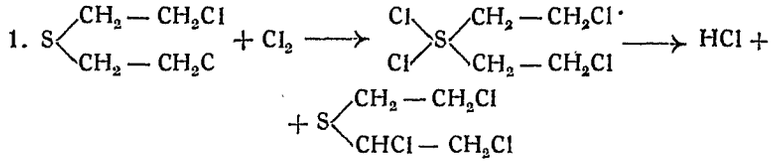
Гексахлорпроизводное, не имеющее водорода в хлорированной этильной группе, при перегонке не изменяется. Этим можно объяснить отсутствие среди продуктов хлорирования иприта, полученных Маном и Попом, пентахлордиэтилсульфида и то обстоятельство, что два других полученных этими же авторами вещества оказались хлорэтилвинилсульфидами.

Высказанное предположение дало возможность Лаусону и Даусону составить таблицу соединений, которые, по их мнению, теоретически получаются при хлорировании ββ′-дихлордиэтилсульфида. Эти соединения были получены Лаусоном и Даусоном синтетически.

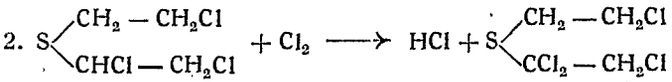
Иной точки зрения придерживаются Филлипс, Дэвис и Мумфорд[1], утверждающие на основании своей довольно обширной работы, что в процессе хлорирования ββ′-дихлордиэтилсульфида участвуют одновременно обе хлорэтильные группы. Этими авторами составлена схема хлорирования иприта, во многих случаях подтвержденная экспериментально.

[1] Phillips, Davies, Mumford, Soc., 535 (1929).

По мнению Филлипса, Дэвиса и Мумфорда хлорирование иприта одной молекулой хлора сначала протекает таким же точно путем, как это описано Лаусоном и Даусоном:



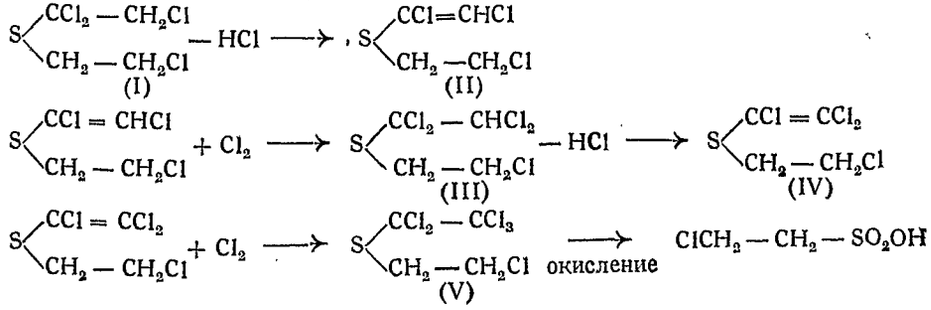
Если иприт реагирует с двумя молекулами хлора, то главным образом получается нестойкий, отщепляющий при перегонке одну частицу хлористого водорода, тетрахлордиэтилсульфид:



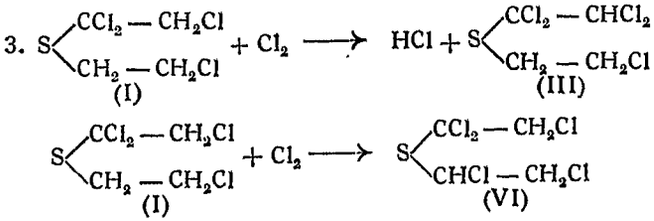
По своему строению получающееся тетрахлорпроизводное должно быть αα′ββ′-тетрахлордиэтилсульфидом (I), так как известно, что из двух предсказанных Лаусоном и Даусоном, теоретически возможных тетрахлорпроизводных αβββ′- и αα′ββ′-тетрахлордиэтилсульфидов αβββ′-изомер выделен; последний перегоняется при 118,5—119° и 3,5 *мм*, в то время как αα′ββ′-тетрахлордиэтилсульфид, отщепляя при перегонке хлористый водород, может превратиться лишь в β-хлорэтил-αβ-дихлорвинилсульфид (II).

Существование хлорэтильной и винильной групп в последнем соединении подтверждается тем, что при его дальнейшем хлорировании образуется αα′ββ′-пентахлордиэтилсульфид (III), который при нагревании вновь теряет хлористый водород и превращается в β-хлорэтил-αββ′-трихлорвинилсульфид (IV).

При хлорировании последнего соединения получается αα′ββ′-гексахлордиэтилсульфид (V), строение которого было установлено еще Маном и Попом, а затем и Лаусоном и Даусоном путем окисления его в β-хлорэтансульфоновую кислоту.



Если иприт реагирует с тремя молекулами хлора, то образуется пентахлордиэтилсульфид.



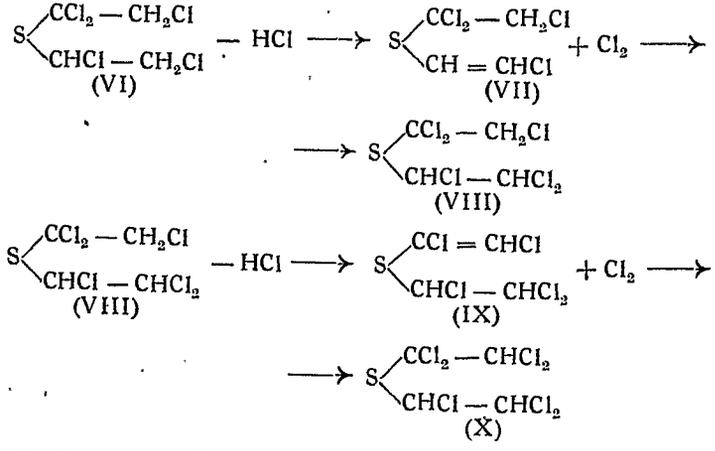
В данном случае хлор направляется главным образом в α′-положение, давая αα′α′ββ′-пентахлордиэтилсульфид (VI), и только в редких случаях хлорирование происходит в β-положении с образованием αα′βββ′-пентахлордиэтилсульфида (III).

В качестве доказательства этого положения авторы указывают на то, что получающийся в результате отщепления хлористого водорода трихлорэтилхлорвинил-

сульфид (VII) значительно быстрее гидролизуется, нежели хлорвинильное соединение (IV), которое является производным (III).

Предположение, что при хлорировании тетрахлордиэтилсульфида галоид направляется в α′-положение, т. е. во вторую этильную группу, подтверждается авторами еще и тем, что из трихлорэтилхлорвинилсульфида (VII) реакцией с хлором получается гексахлордиэтилсульфид (VIII), превращающийся при перегонке благодаря отщеплению хлористого водорода в трихлорэтилдихлорвинилсульфид (IX), который при дальнейшем хлорировании дает гептахлордиэтилсульфид (X).

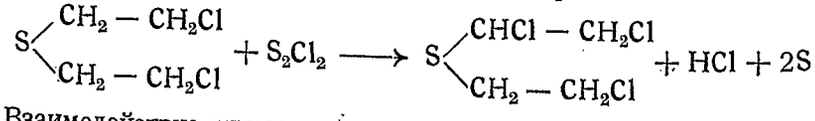
Изомерный же гексахлордиэтилсульфид (V), полученный Лаусоном и Даусоном, при перегонке отщеплять хлористый водород, естественно, не может и потому не дает трихлорэтилдихлорвинилсульфида.



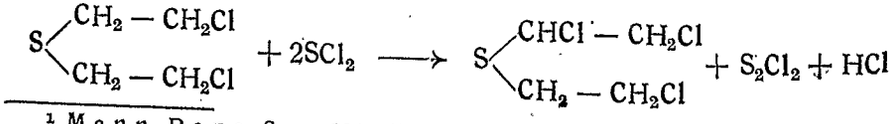
Если иприт реагирует больше чем с тремя молекулами хлора, то получаются различные изомеры гексахлордиэтилсульфида, загрязненные продуктами распада, главным образом тетрахлорэтаном.

Хлорирующее действие оказывают на иприт также и хлориды серы[1].

Монохлористая сера на холоду и в отсутствии катализаторов действует на иприт медленно. При нагревании, особенно в присутствии железа, реакция протекает довольно бурно, с обильным выделением хлористого водорода. В продуктах реакции, схема которой приводится ниже, обнаружены сера, αββ′-трихлордиэтилсульфид и продукты более глубокого хлорирования иприта:



Взаимодействие иприта с двухлористой серой протекает бурно даже при охлаждении до 0°. Интересно отметить, что реакция идет тем энергичней, чем больше избыток иприта по отношению к SCl_2. Реакция между ипритом и двухлористой серой может быть представлена следующей схемой:



[1] Mann, Pope, Soc., *121*, 594 (1922).

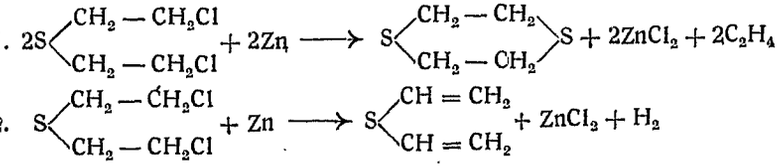
Получающаяся монохлористая сера, как показано выше, будет в свою очередь реагировать с ипритом.

Реакция иприта с бромом изучена мало. Известны лишь продукты присоединения брома к иприту, свойства которых описаны уже раньше.

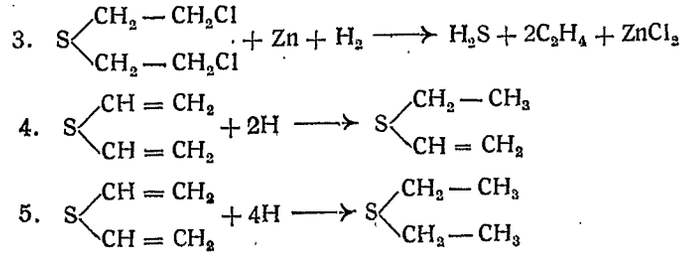
Действие иприта на металлы. ββ′-дихлордиэтилсульфид (химически чистый) при обычной температуре на металлы не действует. При 100° цинк и олово разрушаются им очень быстро. Железо, медь и бронза в этих условиях также реагируют с ипритом, но значительно медленнее. Алюминий и свинец ипритом не разрушаются [1].

Интересно протекает взаимодействие иприта с цинковой пылью, во время которого происходит довольно сложная реакция с образованием различных веществ [2].

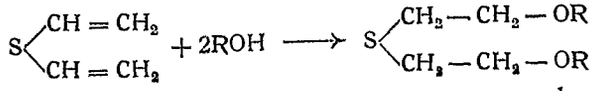
В общем виде этот процесс можно выразить следующей схемой:



В продуктах реакции были еще обнаружены некоторые вещества, которые, повидимому, образуются в результате побочных реакций:



Если цинковая пыль реагирует с ипритом в спиртовой среде, то в качестве главного продукта образуется соответствующий эфир тиодигликоля, повидимому, вследствие реакции образовавшегося дивинилсульфида со спиртом:



Технический иприт, содержащий серу, полисульфиды, хлориды серы и соляную кислоту, оказывает заметное действие на металлы.

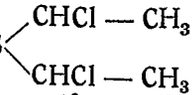
5. АНАЛОГИ И ГОМОЛОГИ ИПРИТА

Сильное токсическое действие ββ′-дихлордиэтилсульфида, получившего в связи с этим большое военное значение, побудило, естественно, многих химиков синтезировать большое количество родственных иприту веществ. Хотя эти работы и не привели к синтезу вещества более ценного по своим практическим свойствам, нежели иприт, тем не менее они дали возможность накопить довольно богатый материал,

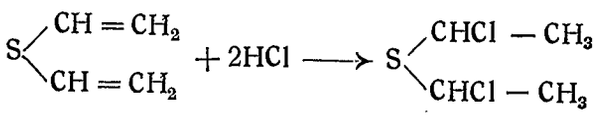
[1] Gibson, Pope, Soc., *117*, 271 (1920).
[2] Журн. РХО, *61*, 2345 (1929).

позволяющий сопоставлять и сравнивать свойства целого ряда соединений, подобных дихлордиэтилсульфиду, т. е. говорить уже о целом классе его аналогов и гомологов.

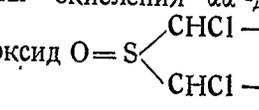
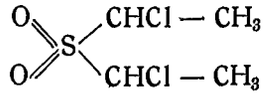
Из аналогов иприта значительный интерес представляют его изомеры с другим положением галоида по отношению к сере, а также производные диэтилсульфида, содержащие вместо хлора другие галоиды.

1.  αα′-дихлордиэтилсульфид представляет собою жидкость с $t°$ кип. 58,5—59,5° при 15 *мм* и $d_4^{15} = 1{,}1972$ [1].

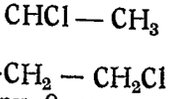
Он сравнительно легко получается путем присоединения хлористого водорода к дивинилсульфиду, а также действием хлористой серы или тионилхлорида на тритиоацетальдегид:

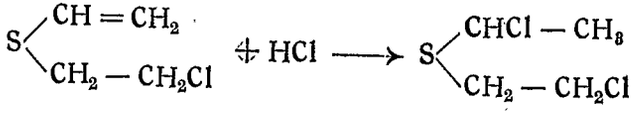


Спиртовым раствором щелочи это вещество омыляется; с азотной кислотой бурно реагирует и разрушается.

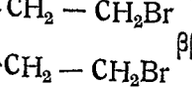
Продукты окисления αα′-дихлордиэтилсульфида — αα′-дихлордиэтилсульфоксид  —маслообразная жидкость с $t°$ кип. 68—70° при 1—2 *мм* и ἀα′-дихлордиэтилсульфон  — белые кристаллы с $t°$ пл. 78—80°.

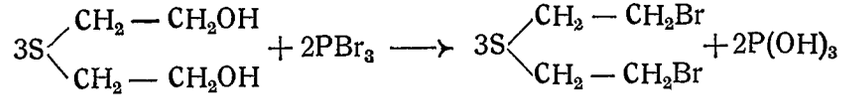
αα′-дихлордиэтилсульфид — вещество малотоксичное и на кожу не действует.

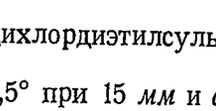
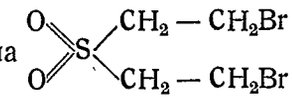
2.  αβ′-дихлордиэтилсульфид — жидкость с $t°$ кип. 68—69° при 9 *мм*; получается присоединением хлористого водорода к β-хлорэтилвинилсульфиду [2]:



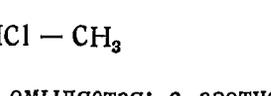
Вещество это, очевидно, должно быть менее токсичным, чем иприт.

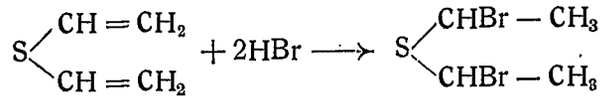
3.  ββ′-дибромдиэтилсульфид легко получается действием трехбромистого фосфора на тиодигликоль и представляет собой белые кристаллы с $t°$ пл. 31—32° и $t°$ кип. 115,5° при 1 *мм* [1]:



ββ′-дибромдиэтилсульфид можно окислить до ββ′-дибромдиэтилсульфоксида  — кристаллического вещества с $t°$ пл. 100—101,4°, и ββ′-дибромдиэтилсульфона  —твердого вещества с t пл. 112,5°.

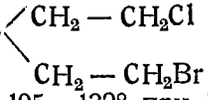
ββ′-дибромдиэтилсульфид обладает кожным действием, по некоторым данным, более сильным, чем иприт.

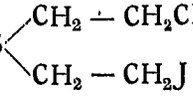
αἀ′-дибромдиэтилсульфид  получается путем присоединения бромистого водорода к дивинилсульфиду:

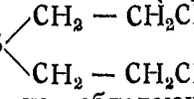
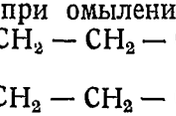


Это вещество представляет собой жидкость с $t°$ кип. 134° при 19 *мм*.

Получены также производные диэтилсульфида с разными галоидами в β-положении, а также родан и цианпроизводные диэтилсульфида.

1.  β-хлорэтил-β′-бромэтилсульфид — вещество с $t°$ кип. 125—132° при 18 *мм* и $t°$ пл. + 24°.

2.  β-хлорэтил-β′-иодэтилсульфид — кристаллы с $t°$ пл. 125—126° (с разложением) [2].

3.  ββ′-дициандиэтилсульфид представляет собой твердое, не обладающее кожным действием вещество с $t°$ пл. 24—25°; при омылении оно превращается в тиодипропионовую кислоту  с $t°$ пл. 129—130°.

---

[1] Bales, Nickelson, Soc., *121*, 2137 (1922); Mann, Pope, Soc., *123*, 1772 (1923).

[2] Davies, Oxford, Soc., 224 (1931).

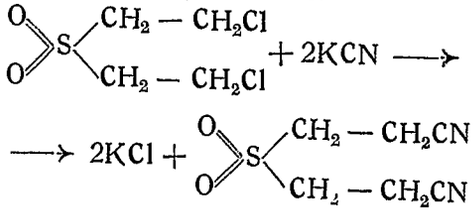
[1] Helfrich, Reid, Am. Soc., *42*, 1208 (1920); Steinkopf, Herold, Stahr, B., *53*, 1007 (1920).

[2] Alexander, Mc. Combie, Soc., 1913 (1931).

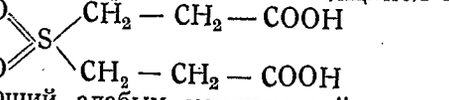
ββ′-дициандиэтилсульфид не удается получить путем обменного разложения ββ′-дихлордиэтилсульфида с KCN. Реакция, как указано выше, идет в ином направлении.

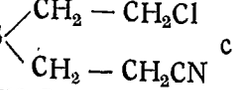
Синтез ββ′-дициандиэтилсульфида можно осуществить действием сернистого калия на β-хлорпропионитрил.

ββ′-дициандиэтилсульфон в противоположность сульфиду реагирует с цианистым калием нормально, давая ββ′-дициандиэтилсульфон, — твердое вещество с $t°$ пл. 84°, по схеме:

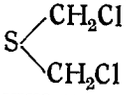


Это вещество при омылении превращается в плавящийся при 210° дикарбоксидиэтилсульфон [2]

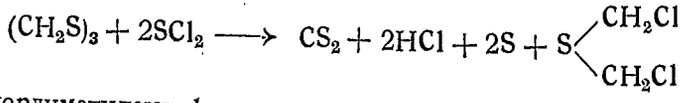


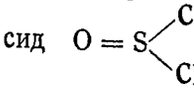
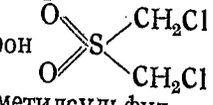
Получен также обладающий слабым кожным действием β-хлорэтил-β′-цианэтилсульфид  с $t°$ кип. 155° при 15 *мм*.

Синтезировано и описано довольно много гомологов иприта с радикалами, содержащими различное количество углеродных атомов.

 — дихлордиметилсульфид, представляет собой бесцветную жидкость с $t°$ кип. 156—156,5° при атмосферном давлении и 51° при 11 *мм*, $d_4^{10} = 1{,}4144$ [1,2].

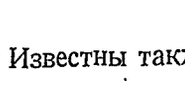
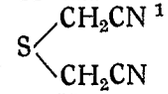
Это вещество образуется действием двухлористой серы SCl_2 на тритиоформальдегид по уравнению:



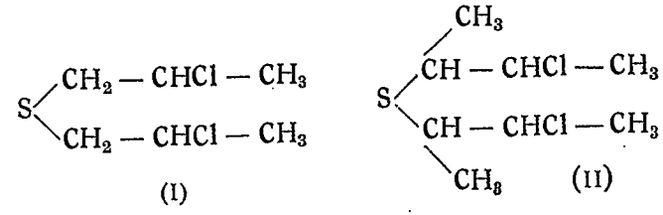
Дихлордиметилсульфид окисляется в соответствующий сульфоксид  — бесцветные кристаллы с $t°$ пл. 40°, и дихлордиметилсульфон  — твердое вещество с $t°$ пл. 72°.

Дихлордиметилсульфид — вещество токсичное, но обладает очень слабым кожным действием.

[1] Bloch, Höhn, B., *55*, 53 (1922).
[2] Mann, Pope, Soc., *123*, 1772 (1922).

Известны также дибромметилсульфид  с $t°$ кип. 82° при 11 *мм* и дицианметилсульфид (динитрил тиодиуксусной кислоты)  [1] — вещество с $t°$ пл. 47,5° и $t°$ кип. 177—178° при 22 *мм*.

Из высших гомологов иприта получены галоидозамещенные дипропил- и дибутилсульфида. Бетахлорпроизводные этих соединений получаются путем взаимодействия монохлористой серы с пропиленом и бутиленом по обычной схеме Гутри-Нимана. Так, из монохлористой серы и пропилена получен ββ′-дихлордипропилдисульфид (I), а из монохлористой серы и 2-бутилена получен ββ′-дихлор-2-бутилсульфид (II) [2]:



Первое вещество перегоняется в вакууме при 105—110° при 11 *мм*, второе вещество при том же давлении кипит при 121—122°.

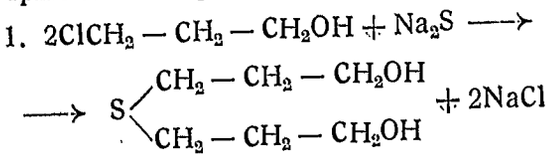
Эти вещества по своему запаху напоминают ββ′-дихлордиэтилсульфид и также окисляются в сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты.

ββ′-дихлордипропилсульфид обладает кожным действием, ββ′-дихлордибутилсульфид кожного действия почти не имеет.

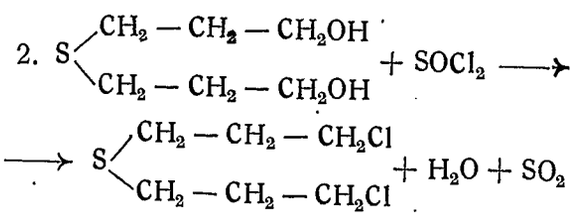
Можно таким образом сделать вывод, что реакция Гутри-Нимана является общей для непредельных углеводородов жирного ряда и приводит к образованию β-замещенных сульфидов.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что скорость реакции между монохлористой серой и непредельными углеводородами возрастает по мере увеличения молекулярного веса углеводорода. По данным Попа и Смита [3] при одном и том же количестве S_2Cl_2 поглощение 43 *л* этилена продолжается 6 час., поглощение такого же количества пропилена — 2 часа, а бутилена — 1,5 часа.

Описан также и γγ′-дихлордипропилсульфид [4]. Это вещество было получено из триметиленхлоргидрина по следующей схеме:



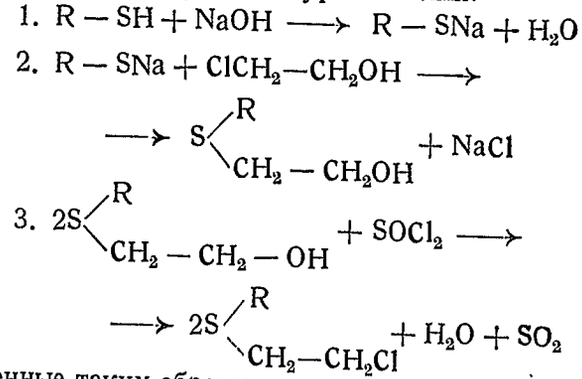
[1] Steinkopf, Herold, Stahr, B., *53*, 1007 (1920).
[2] Mann, Pope, Soc., *123*, 1772 (1923); Coffey, Soc., *119*, 396 (1921).
[3] Pope, Smith, Soc., *119*, 396 (1921).
[4] Bennet, Hock, Am. Soc., *127*, 2671 (1925).



γγ′-диоксидипропилсульфид представляет собой густой сироп, не поддающийся ни перегонке, ни кристаллизации. Замена в нем гидроксилов на хлор происходит с большим трудом и осуществляется лишь в присутствии диметиланилина.

γγ′-дихлордипропилсульфид — масло с резким запахом и $t°$ кип. 162° при 43 *мм*. Это вещество не обладает кожным действием.

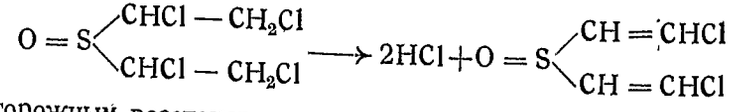
Синтезировано значительное количество смешанных сульфидов с хлорэтильной группой. Все они получены по общей схеме, которую можно изобразить следующими уравнениями:



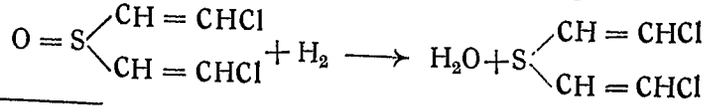
Полученные таким образом окси- и хлорпроизводные соответствующих сульфидов и их физические свойства приведены в табл. 81.

Из непредельных сернистых соединений с галоидом на конце цепи значительный интерес представляет ββ′-дихлордивинилсульфид.

Синтез этого вещества осуществлен следующим образом: αα′ββ′-тетрахлордиэтилсульфоксид при нагревании с рассчитанным количеством $NaHCO_3$ легко отщеплял хлористый водород с образованием ββ′-дихлордивинилсульфоксида, представляющего собой бесцветное масло с $t°$ кип. 99—110° при 14 *мм* [1]:



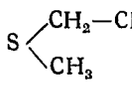
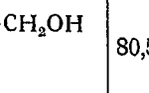
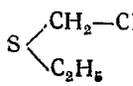
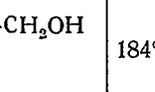
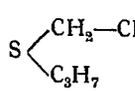
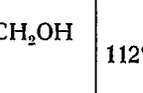
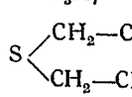
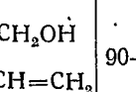
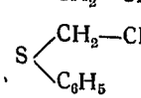
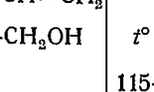
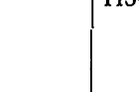
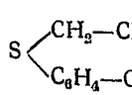
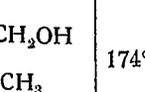
Осторожным восстановлением цинковой пылью и серной кислотой полученный сульфоксид превращался в ββ′-дихлордивинилсульфид:

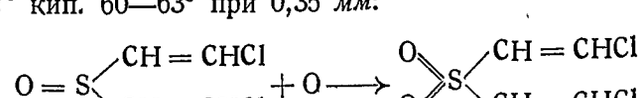


[1] Müller, Metzger, Journ. pr. Chem., *114*, 123 (1926).

ββ′-дихлордивинилсульфид — бесцветное масло с $t°$ кип. 65—75° при 14 *мм*. Если дихлордивинилсульфоксид окислить небольшим избытком перманганата, то получается соответствующий сульфон — масло с $t°$ кип. 60—63° при 0,35 *мм*:

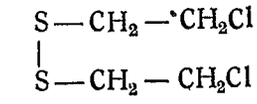
Таблица 81

Формула	$t°$ кип.	Формула	$t°$ кип.	Удельный вес
	80,5—81°/30 *мм*		44°/20 *мм*	1,1245
	184°/760 »		63—65°/47 »	1,0663
			83—86°/29 »	1,417
	112°/16 »		43—45°/2 »	1,0349
	90—92°/12 »		67,5—69°/12 »	1,0768
	$t°$ пл. 11,5° $t°$ кип. 115—116°/2 *мм*		144,5°/26 »	1,769
			140—141°/10 »	1,4456
	174°/30 *мм*		146,5°/20 »	—



Токсические свойства этих веществ мало изучены. По некоторым данным αα′-дихлордивинилсульфоксид обладает довольно сильным кожным и слезоточивым действием.

Из других соединений, содержащих группу $-SCH_2-CH_2Cl$ и обладающих кожным действием, можно указать на β-хлорэтилмеркаптан $ClCH_2-CH_2-SH$ и симметричный ββ′-дихлордиэтилдисульфид



β-хлорэтилмеркаптан представляет собой неприятно пахнущ бесцветное масло с $t°$ кип. 125—126°, $d_4^4 = 1{,}193$ [1]. Он очень непрочен и в присутствии водных растворов щелочей превращается в белое твердое вещество, повидимому, полимер этиленсульфида — $(C_2H_4S)_2$. Иодом он окисляется в ββ′-дихлордиэтилдисульфид. β-хлорэтилмеркаптан обладает довольно значительным кожным действием.

β-хлорэтилмеркаптан может быть получен взаимодействием β-оксиэтилмеркаптана с горячей концентрированной соляной кислотой:

$$HOCH_2 — CH_2SH + HCl \rightarrow H_2O + ClCH_2 — CH_2SH.$$

β-оксиэтилмеркаптан можно получить: 1) обменным разложением этиленхлоргидрина сульфгидратом натрия [2]:

$$ClCH_2 — CH_2OH + NaSH \rightarrow NaCl + HOCH_2 — CH_2SH$$

2) восстановлением диоксидиэтилдисульфида [3]:

$$\begin{matrix} HOCH_2 — CH_2 — S \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ HOCH_2 — CH_2 — S \end{matrix} + 2H \rightarrow 2HOCH_2 — CH_2SH$$

3) взаимодействием окиси этилена с сероводородом:

$$\begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ \quad\diagdown O \diagup \end{matrix} + H_2S \rightarrow HOCH_2 — CH_2 — SH$$ [4]

β-оксиэтилмеркаптан представляет собой бесцветную, очень хорошо растворимую в воде жидкость с $t°$ кип. 58° при 18 *мм*; $d_4^{20} = 1{,}1153$. При кипячении с соляной кислотой, а также в присутствии других минеральных кислот β-оксиэтилмеркаптан полимеризуется.

ββ′-дихлордиэтилдисульфид [5] $\begin{matrix} ClCH_2 — CH_2 — S \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ ClCH_2 — CH_2 — S \end{matrix}$ представляет собой слабо окрашенную в желтый цвет жидкость с $t°$ кип. 155° при 30 *мм*; $d_4^{20} = 1{,}3375$. Это вещество было получено следующим образом: β-оксиэтилмеркаптан окислением перекисью водорода или хлорным железом превращался в ββ′-диоксидиэтилдисульфид, из которого при дальнейшем нагревании с концентрированной соляной кислотой образуется ββ′-дихлордиэтилдисульфид:

1. $$2HOCH_2 — CH_2SH + O \longrightarrow \begin{matrix} HOCH_2 — CH_2 — S \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ HOCH_2 — CH_2 — S \end{matrix} + H_2O$$

2. $$\begin{matrix} HOCH_2 — CH_2 — S \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ HOCH_2 — CH_2 — S \end{matrix} + 2HCl \longrightarrow \begin{matrix} ClCH_2 — CH_2 — S \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ ClCH_2 — CH_2 — S \end{matrix} + 2H_2O$$

[1] Bennet, Soc., *121*, 2139 (1922).
[2] Carius, A., *124*, 257 (1862).
[3] Fromm, Jörg, B., *58*, 304 (1925).
[4] C. r., *200*, 242 (1935).
[5] Bennet, Soc., *119*, 416 (1921).

ββ′-дихлордиэтилдисульфид был также получен и другим способом из двусернистого натрия и этиленхлоргидрина по схеме [1]:

1. $$2ClCH_2 — CH_2OH + Na_2S_2 \longrightarrow \begin{matrix} HOCH_2 — CH_2 — S \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ HOCH_2 — CH_2 — S \end{matrix} + 2NaCl$$

2. $$\begin{matrix} HOCH_2 — CH_2 — S \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ HOCH_2 — CH_2 — S \end{matrix} + 2HCl \longrightarrow 2H_2O + \begin{matrix} ClCH_2 — CH_2 — S \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ ClCH_2 — CH_2 — S \end{matrix}$$

По своему кожному действию ββ′-дихлордиэтилдисульфид слабее иприта.

Из других дисульфидов описан бис-β-хлорэтилэтиленсульфид $\begin{matrix} ClCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ ClCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \end{matrix}$, который представляет собой белое кристаллическое вещество с $t°$ пл. 54°, по другим данным 64° [2, 3].

Синтез бис-β-хлорэтилэтиленсульфида был осуществлен следующим путем. Взаимодействием β-оксиэтилмеркаптида натрия с бромистым этиленом или натрового производного дитиоэтиленгликоля с этиленхлоргидрином получается бис-β-оксиэтилэтленсльфид:

1. $$2HOCH_2 — CH_2SNa + BrCH_2 — CH_2Br \longrightarrow \begin{matrix} HOCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ HOCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \end{matrix} + 2NaCl$$

2. $$HSCH_2 — CH_2SH + 2NaOH \longrightarrow 2H_2O + NaSCH_2 — CH_2SNa$$

3. $$NaSCH_2 — CH_2SNa + 2ClCH_2 — CH_2OH \longrightarrow \begin{matrix} HOCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ HOCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \end{matrix} + 2NaCl$$

Последнее вещество обработкой концентрированной соляной кислотой или $SOCl_2$ превращается в бис-β-хлорэтилэтиленсульфид:

$$\begin{matrix} HOCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ HOCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \end{matrix} + 2HCl \longrightarrow 2H_2O + \begin{matrix} ClCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ ClCH_2 — CH_2 — S — CH_2 \end{matrix}$$

По своему кожному действию он, повидимому, мало отличается от иприта.

6. ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИПРИТА, ПО ЛЕВИНШТЕЙНУ

Для получения иприта по методу Гутри-Нимана (Левинштейна) в качестве исходных веществ применяются этилен (который необходим также и для получения иприта по способу В. Мейера) и монохлористая сера.

[1] Fromm, Engler, B., *58*, 1916 (1925).
[2] Rosen, Reid, Am. Soc., *44*, 632 (1922).
[3] Bennet, Wincop, Soc., *119*, 1860 (1921).

Технологическая схема производства иприта складывается поэтому из следующих операций: 1) получение этилена, 2) получение монохлористой серы и 3) получение самого иприта.

Ниже будут рассмотрены физико-химические свойства и методы получения этилена и хлоридов серы, а также условия проведения реакции между этиленом и монохлористой серой.

Этилен

Физические свойства. Этилен является первым представителем непредельных углеводородов с двойной связью. При обычных условиях этилен представляет собой бесцветное газообразное вещество с очень слабым эфирным запахом. Он горит коптящим пламенем, смесь его с кислородом и воздухом взрывает. Смеси этилена с воздухом взрываются при содержании этилена в смеси в пределах от 3,3 до 18,25%. При низких температурах этилен сгущается в жидкость. Температура кипения при различных давлениях следующая:

Таблица 82

p мм Hg	760	546	441	426	170	151	98
t° C	—103,8	—105	—108	—115,5	—126	—139	—154

При более глубоком охлаждении этилен превращается в твердую массу с *t°* пл. —169°.

Удельный вес жидкого этилена при различных температурах:

Таблица 83

t° C	—103,8	—100	—90	—80	—70	—60	—50	—40	—30	—20	—10	—0
d	0,569	0,564	0,549	0,534	0,517	0,500	0,481	0,461	0,439	0,414	0,384	0,345

Плотность этилена по воздуху $D = 0{,}9738$. Упругость пара газообразного этилена при разных температурах (в атмосферах) приведена в следующей таблице:

Таблица 84

t °C	—103,8	—90	—80	—70	—60	—50	—40	—30	—20	—10	0
p	1,00	2,10	3,35	5,07	7,38	10,4	14,2	18,9	24,8	31,9	40,6

Критическая температура для этилена равна + 9,6°, критическое давление — 50,6 *ат*. Упругость пара *p* в атмосферах может быть вычислена по следующей формуле:

$$\lg p = \frac{T - T_\beta}{T}\left[A - B\left(\frac{T - T_\beta}{T_\beta}\right) + C\left(\frac{T - T_\beta}{T_\beta}\right)^2\right],$$

где T — абсолютная температура кипения, $T_\beta = 169{,}3°$, $A = 4{,}330$, $B = 0{,}59$, $C = 0{,}70$.

Теплоемкость этилена при постоянном давлении приведена в табл.84:

Средняя теплоемкость при постоянном давлении в интервале температур от + 10° до 102° по определениям Реньо равна 0,404. Теплота сгорания этилена $Q_p = 345{,}8$ *кал*.

Таблица 84

t° C	—91	—36	+18
C_p	309	328	365

Этилен мало растворим в воде и органических растворителях. Растворимость этилена в 100 *см*³ воды при различных температурах следующая:

Таблица 85

t° C	0	10	15	20	25	30
Раствор. в *г*	0,0281	0,020	0,0171	0,0149	0,0131	0,0118

Один объем спирта растворяет 3,6 объема этилена.

Химические свойства. Этилен характеризуется ярко выраженной реакционной способностью, зависящей от наличия в нем двойной связи. Наиболее типичной реакцией для этилена, как ненасыщенного соединения, является реакция присоединения к углеродным атомам по месту двойной связи. Довольно энергично присоединяются к этилену галоиды — хлор и бром, образуя хлористый и бромистый этилен:

1. $CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl — CH_2Cl$
2. $CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br — CH_2Br$

О реакции присоединения хлора и ее особенностях см. ниже в разделе о дихлорэтане.

Реакция присоединения брома к этилену протекает количественно, и потому ею пользуются в газовом анализе для количественного определения содержания непредельных углеводородов в газовой смеси. Иод присоединяется к этилену медленно.

Галоидоводородные кислоты также могут при повышенных температурах и в присутствии особых катализаторов присоединяться к этилену, давая моногалоидопроизводные этана. Довольно легко присоединяется иодистоводородная кислота; значительно труднее, при высокой температуре и в присутствии катализаторов (например, $BiCl_3$), происходит присоединение хлористоводородной кислоты:

1. $CH_2 = CH_2 + HJ \rightarrow CH_3 — CH_2J$
2. $CH_2 = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3 — CH_2Cl$

Присоединение к этилену водорода приводит к образованию этана:

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 — CH_3$$

Реакция сама по себе протекает лишь при высокой температуре, являясь в этих условиях обратимой. Практически присоединение водо-

рода к этилену легко идет лишь в присутствии катализаторов. Такие катализаторы, как мелко раздробленные металлы платиновой группы, способствуют присоединению к этилену водорода даже при обыкновенной температуре. Однако наиболее удобным катализатором для этой реакции, получившим наибольшее распространение, является мелко раздробленный никель, который применяется при температуре 150—300°.

К этилену можно присоединить элементы воды, при этом образуется этиловый спирт:

$$CH_2 = CH_2 + HOH \rightarrow CH_3 - CH_2OH$$

Реакция протекает под влиянием серной кислоты, образующей с этиленом сначала этилсерную кислоту, которая в дальнейшем подвергается омылению, в результате чего получается этиловый спирт:

1. $CH_2 = CH_2 + SO_2(OH)_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - O - SO_2(OH)$

2. $CH_3 - CH_2 - O - SO_2(OH) + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + CH_3 - CH_2OH$

Этот метод получения этилового спирта нашел теперь широкое применение при использовании этилена, находящегося в промышленных газах, и имеет таким образом большое практическое значение. В настоящее время разработаны более рентабельные способы превращения этилена в спирт путем так называемой прямой гидратации этилена водяным паром в присутствии катализаторов. Этилен реагирует с хлорноватистой и бромноватистой кислотами, причем по месту двойной связи присоединяются гидроксильная группа и галоид, образуя галоидгидрин гликоля, — этиленхлоргидрин или этиленбромгидрин:

1. $CH_2 = CH_2 + HO - Cl \rightarrow CH_2Cl - CH_2OH$
2. $CH_2 = CH_2 + HO - Br \rightarrow CH_2Br - CH_2OH$

При осторожном окислении этилена, например, марганцевокислым калием в щелочной среде, к двойной связи присоединяется кислород и молекула воды, и таким образом получается двухатомный спирт этиленгликоль:

$$CH_2 = CH_2 + O + H_2O \rightarrow CH_2OH - CH_2OH$$

Эта реакция применяется для качественного определения присутствия в молекуле двойной связи. Более сильные окислители превращают этилен в щавелевую кислоту.

Термический распад этилена по данным ряда авторов начинается уже при 350°, при этом главным образом получены ацетилен и водород:

$$CH_2 = CH_2 \rightarrow CH \equiv CH + H_2$$

При более высоких температурах продукты распада содержат много

метана, а при температуре белого каления этилен разлагается с выделением углерода и водорода.

$$3CH_2 = CH_2 \rightarrow 2CH_4 + 2CH \equiv CH$$

$$CH_2 = CH_2 \rightarrow 2C + 2H_2$$

Ацетилен при сравнительно низких температурах может полимеризоваться. Если при термическом разложении этилена первичным продуктом распада является ацетилен, то происходит вторичное образование ароматических углеводородов.

При высокой температуре, особенно под большим давлением и в присутствии различных контактирующих веществ, происходит полимеризация этилена, при которой получается смесь различных углеводородов.

Получение этилена из спирта

Теория процесса. Основным практическим методом для получения этилена во время империалистической войны являлась реакция дегидратации этилового спирта. Отщепление молекулы воды от этилового спирта может быть достигнуто под влиянием серной кислоты [1]. Эта реакция [2], скорость которой увеличивается в присутствии 5% безводного $Al_2(SO_4)_3$, протекает таким образом, что этиловый спирт и серная кислота при более низких температурах образуют сначала этилсерную кислоту, которая затем при дальнейшем нагревании до 160—170° распадается в свою очередь но серную кислоту и этилен:

1. $CH_3—CH_2OH + H_2SO_4 \rightarrow H_2O + CH_3—CH_2O—SO_2(OH)$

2. $CH_3 — CH_2O — SO_2(OH) \rightarrow H_2SO_4 + CH_2=CH_2$

Дегидратация этилового спирта сопровождается в этом случае побочными реакциями, в значительной степени загрязняющими этилен. Так, при избытке спирта и более низкой температуре может образоваться серный эфир по уравнению:

$$CH_3—CH_2O—SO_2(OH) + CH_3—CH_2OH \rightarrow H_2SO_4 + (CH_3—CH_2)_2O$$

Серная кислота будет частично окислять этиловый спирт, а образующаяся при этом сернистая кислота распадается на сернистый газ и воду. Следовательно, этилен будет загрязнен сернистым газом, эфиром, CO_2 и другими веществами.

Получение этилена протекает значительно глаже, если серную кислоту заменить фосфорной кислотой. Побочные реакции в этом слу-

[1] Erlenmeyer, Bunte, A., *192*, 244 (1878).
[2] Senderens, C. r., *151*, 392 (1910).

чае протекают в очень незначительной степени и расход спирта, таким образом, сильно уменьшается. Фосфорная кислота требует применения более высоких температур 200—210°.

Дегидратация спирта может быть также осуществлена в газовой фазе, если пары спирта пропускать через некоторые катализаторы, нагретые до 350—500°. В качестве таких катализаторов оказалось возможным применять каолин, глинозем, алюмосиликаты, фосфаты кальция и алюминия, а также пористые тела, пропитанные фосфорной кислотой. Однако более устойчивыми и надежными катализаторами при получении этилена из этилового спирта являются окислы некоторых металлов [1].

Разложение спирта в этих условиях может протекать по многим направлениям, и выход этилена зависит от температуры и от состава и методов приготовления применяемых в качестве катализаторов окислов. Эти направления следующие: при сравнительно низких температурах (250—350°) дегидратирующие окислы вызывают отщепление воды от двух молекул спирта и образование диэтилового эфира (простого, «серного» эфира):

$$\begin{matrix} CH_3—CH_2OH \\ CH_3—CH_2OH \end{matrix} \rightarrow H_2O + \begin{matrix} CH_3—CH_2 \\ CH_3—CH_2 \end{matrix}\!\!>O$$

При повышенных температурах (350—450°) они же вызывают образование этилена:

$$\begin{matrix} CH_3—CH_2OH \\ CH_3—CH_2OH \end{matrix} \rightarrow \left[H_2O + \begin{matrix} CH_3—CH_2 \\ CH_3—CH_2 \end{matrix}\!\!>O \right] \rightarrow \begin{matrix} CH_2=CH_2 \\ CH_2=CH_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

Есть, однако, ряд окислов, которые наряду с этими реакциями вызывают и дегидрогенизацию спирта с образованием из него ацетальдегида:

$$CH_3—CH_2OH \rightarrow CH_3—C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + H_2$$

Образование ацетальдегида идет преимущественно при более низких температурах. При более высоких температурах (450—600°) ацетальдегид распадается на метан и окись углерода:

$$CH_3—C\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \rightarrow CO + CH_4$$

В свою очередь окись углерода по реакции Будуара в этом температурном интервале дает обратимо некоторое количество CO_2 и графита (загрязняющего катализатор):

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2$$

[1] Григорьев, Журн. РФХО, *33*, 173 (1903); Sabatier, Mailhe. C. r., *146*, 1376 (1908); *147*, 106 (1909); *148*, 1734 (1909).

Реакции дегидрогенизации и дегидратации могут протекать и совместно, приводя к образованию высших непредельных углеводородов, например, бутадиена:

$$\begin{matrix} CH_3—CH_2OH \\ CH_3—CH_2OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_2=CH \\ | \\ CH_2=CH \end{matrix} + 2H_2O + H_2$$

При получении бутадиена для синтеза каучука «СК» это направление соответствующим подбором катализаторов делают главным. Наконец, пары спирта и воды могут частично реагировать и по следующему направлению:

$$\begin{matrix} CH_3—CH_2—OH \\ CH_3—CH_2—OH \end{matrix} + H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + CO_2 + 4H_2$$

Влияние различных катализаторов на направление распада этилового спирта и их дегидратирующая активность изучались многими авторами. Оказалось, что катализаторами, вызывающими по преимуществу этиленовый распад, являются ThO_2, Al_2O_3, W_2O_5, дающие при температуре 340—350° газ со следующим содержанием этилена: ThO_2 — 100%, Al_2O_3 — 98,5%, W_2O_5 — 98,5%.

Такие окислы, как Cr_2O_3, SiO_2, TiO_2, BeO, ZrO_2, U_3O_6, MoO_5, Fe_2O_3, являются катализаторами смешанного действия — и дегидратирующими и дегидрогенизирующими. Они дают при той же температуре газ, содержащий одновременно и этилен и водород, что видно из табл. 86.

Таблица 86

Катализатор	Cr_2O_3	SiO_2	TiO_2	BeO	ZrO_2	U_3O_6	MoO_5	Fe_2O_3
% этилена . .	91	84	63	45	45	24	23	14
% водорода .	9	16	37	55	55	76	77	86

Кроме того, имеются катализаторы, как, например, MnO_2 SnO_2, CdO, направляющие процесс почти исключительно в сторону образования альдегида и водорода.

Активность каждого из указанных катализаторов также различна. Так, в 1 мин. из одного и того же количества спирта в присутствии различных катализаторов выделяется следующее количество газа:

Таблица 87

Катализатор	W_2O_5	Fe_2O_3	ThO_2	Al_2O_3	SiO_2	MgO
Количество газа в $см^3$ . .	57	32	31	21	0,9	0,1

Повышение температуры в присутствии всех катализаторов, вообще говоря, ускоряет реакцию распада спирта, но на различных

направлениях распада это сказывается неодинаково. При этом, главным образом, постепенно усиливается отщепление водорода. Повышение давления усиливает промежуточное образование эфиров и повышает температуру, при которой возникает дегидратация спирта. Это указывает на значительную сложность процесса каталитического расщепления спирта, тем более, что некоторые из получающихся при этом продуктов способны и к дальнейшим превращениям, которые, особенно при повышении температуры, приводят к образованию сложной смеси углеводородов и кислородсодержащих продуктов.

Так, из веществ, присутствующих в техническом этилене в качестве примеси, ацетальдегид, как известно, разлагается с образованием окиси углерода и метана, водород может реагировать с окисью углерода, давая метан, а этилен — восстанавливаться до этана. Насыщенные углеводороды в свою очередь могут разлагаться с последующей полимеризацией продуктов распада; кроме того, сам этилен может полимеризоваться, давая высшие олефины и различные маслообразные вещества.

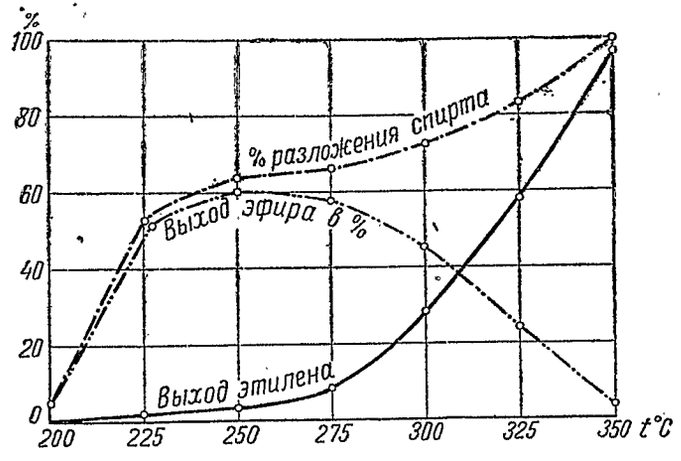
Из сказанного видно, что для получения этилена из этилового спирта надо иметь такой катализатор, который действовал бы избирательно, т. е. вызывал бы преимущественно дегидратацию. При этом катализатор должен обладать значительной активностью, что позволяет пропускать пары спирта с достаточной скоростью. Кроме того, такой катализатор должен способствовать распаду спирта при минимальной температуре, когда образование побочных веществ идет в незначительной степени, и сам катализатор при этом довольно долгое время не загрязняется. Практически наиболее употребительным катализатором для получения этилена из спирта в лабораторных и заводских условиях является окись алюминия.

Каталитическая активность окиси алюминия, а равно и других окислов в сильной степени зависит от способа приготовления. Это подтверждается тем, что результаты опытов различных исследователей расходятся между собой. Так, некоторым исследователям не удавалось получать заметных количеств этилена при разложении этилового спирта в присутствии окиси алюминия при температуре ниже 270° и даже 450° [1]. Другие при работе с окисью алюминия получали этилен с выходом от 50 до 60% при 250—300° и с выходом в 95% при 400° [2]. Гидроокиси, полученные осаждением на холоду водных растворов солей аммиаком и обезвоженные путем умеренного нагревания, оказываются более активными, нежели уплотненные сильным прокаливанием. Глинозем, получающийся обезвоживанием гидрата окиси алюминия при температурах ниже 400°, легко растворяющийся в минеральных кислотах и в едких щелочах, является очень активным катализатором. Наоборот, прокаленный глинозем, нерастворимый в едких щелочах и кислотах, обладает ничтожным каталитическим действием. Окись алюминия высокой активности готовится путем осаждения 1%-ного или 2%-ного раствора азотнокислого алюминия разбавленным аммиаком. Осадок 6 раз промывается декантацией, затем многократно промывается на фильтре, сушится в течение суток над фосфорным ангидридом, прокаливается на воздухе при 240°, измельчается и просеивается через сито. Окись алюминия, подвергнутая продолжительному прокаливанию докрасна, почти неактивна.

[1] Pease, Jung, Am. Soc., *46*, 2397 (1924); Coris, Chimie et Industrie, *11*, 449 (1924).

[2] Moser, Monatshefte, *44*, 141 (1923); Kesting, Zeitschr. angew. Chem., *38*, 362 (1925).

При разложении этилового спирта каталитическое действие окиси алюминия с течением времени уменьшается, так как поверхность окисла постепенно покрывается небольшими количествами смолистых веществ, мешающих обмену газов. Кроме того, продолжительность каталитического действия Al_2O_3 уменьшается вследствие медленно протекающего процесса, изменяющего его структуру. Способ приготовления катализатора оказывает, естественно, большое влияние на температурный режим процесса разложения этилового спирта. Если



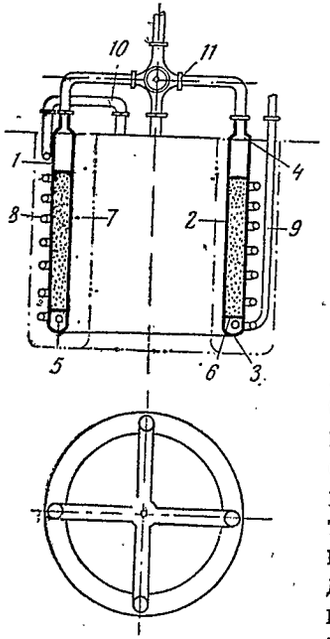
Фиг. 36. Кривые, характеризующие процесс дегидратации спирта над Al_2O_3 в зависимости от температуры.

применять окись алюминия, приготовленную из нитрата осаждением аммиаком и обезвоживанием при 300°, то температура, при которой начинается распад этилового спирта, оказывается равной 225—240°. В этом случае образуется главным образом эфир. При температуре 275—290° начинается выделение этилена, которое становится наиболее интенсивным, когда температура достигнет 340—360°.

При более высоких температурах в получающейся газовой смеси увеличивается количество водорода. При этом на катализаторе начинается отложение угля и продуктов полимеризации, ослабляющих действие катализатора. Влияние температуры на процесс дегидратации этилового спирта в присутствии Al_2O_3 показано на диаграмме (см. фиг; 36).

Описание аппарата для дегидратации спирта. Для осуществления процесса дегидратации надо иметь такую аппаратуру, которая позволяла бы подводить извне необходимое для осуществления реакции тепло. Передача этого тепла от стенок аппарата к внутренним слоям катализатора, являющегося плохим проводником тепла, требует, чтобы слои катализатора, прилегающие к стенкам, нагревались более сильно. Таким образом в технических аппаратах приходится считаться с некоторой неизбежной неравномерностью нагрева катализатора.

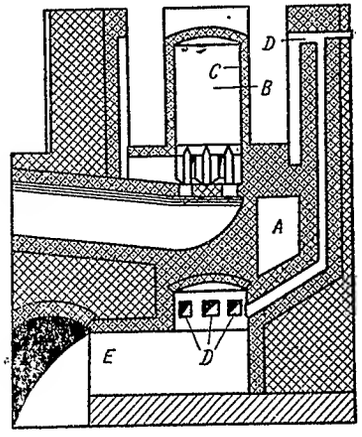
В заводских условиях разложение спирта на этилен и воду может производиться в кольцевых контактных аппаратах, конструкция которых приспособлена для поддержания постоянной и возможно более равномерной температуры во всех слоях катализатора. Такой контактный аппарат состоит из двух цилиндров *1*, *2*, один из которых, с меньшим диаметром, вставлен в другой. Кольцевое пространство между цилиндрами имеет снизу приваренное дно *3*, а сверху закрывается медной кольцевой крышкой *4*, которая прикрепляется к корпусу аппарата болтами. Внутренняя поверхность железных стенок, образующих реакционное пространство, покрыта медью. В нижней части кольцевого пространства помещается медная дырчатая трубка *5*, распределяющая равномерно пары спирта по всему сечению реакционного пространства. Над этой трубкой помещается медная решетка *6*, на которую насыпается катализатор. Решетка предохраняет отверстия трубки от засорения. Реакционное пространство заполняется катализатором примерно на 0,7 своей высоты. Контактный аппарат погружается в ванну *7*, заполненную смесью равных количеств натровой и калийной селитры. Ванна обогревается топочными газами. Смесь двух селитр плавится ниже 300°. Она достаточно подвижна, чтобы обеспечивать хорошую конвекцию тепла, не испаряется и не разлагается при температуре до 500—600°. Ванна по внешней форме похожа на контактный аппарат, но имеет несколько бо́льшие размеры.



Фиг. 37. Кольцевой контактный аппарат.

Спирт кипит при атмосферном давлении уже при 78°; так как реакция должна протекать при 350—400°, то пары спирта необходимо до поступления в контактный аппарат перегревать, иначе поверхность нагрева контактного аппарата должна будет через слой катализатора доставлять и тепло, необходимое для перегрева паров спирта до указанной температуры. Для этого контактный аппарат снабжают перегревателем *8*, который представляет собой медный змеевик, погруженный в ту же ванну с селитрой. Пары спирта входят в змеевик снизу через особую трубу *9* и, пройдя вверх, нагреваются до необходимой температуры. Затем перегретые пары через перекидную медную трубу *10* поступают в дырчатую трубку и дальше в реакционное пространство. Газы выходят из реакционного пространства одновременно через четыре крест-накрест расположенных штуцера *11*, находящиеся на крышке аппарата. Топочные газы, получающиеся от сжигания антрацита или мазута проходят (см. фиг. 38) через решетку *A* и обтекают сначала внутреннюю часть ванны *B*, защищенную футеровкой *C*. Отсюда дымовые газы выходят через ряд дымоходов *D*, обогревая дно ванны, соприкасаются с наружной стенкой ванны и, наконец, уходят в боров печи *E* через дымовые каналы.

В Англии и США разложение спирта производилось в стальных цилиндрах 2—3 *м* высотою и 0,25 *м* в диаметре, которые обогревались непосредственно пламенем. Пары спирта поступали в реакционное пространство через дырчатую, закрытую на конце трубку. Стальной цилиндр заполнялся катализатором. В Англии в качестве катализатора применяли кокс, пропитанный сиропообразной фосфорной кислотой. Процесс вели при температуре около 400°. В США реакционное пространство заполняли шариками из глины или каолина. В аппарат пропускали смесь из равных по весу количеств паров воды и паров спирта. Температура при этом поддерживалась в пределах 500—600°.

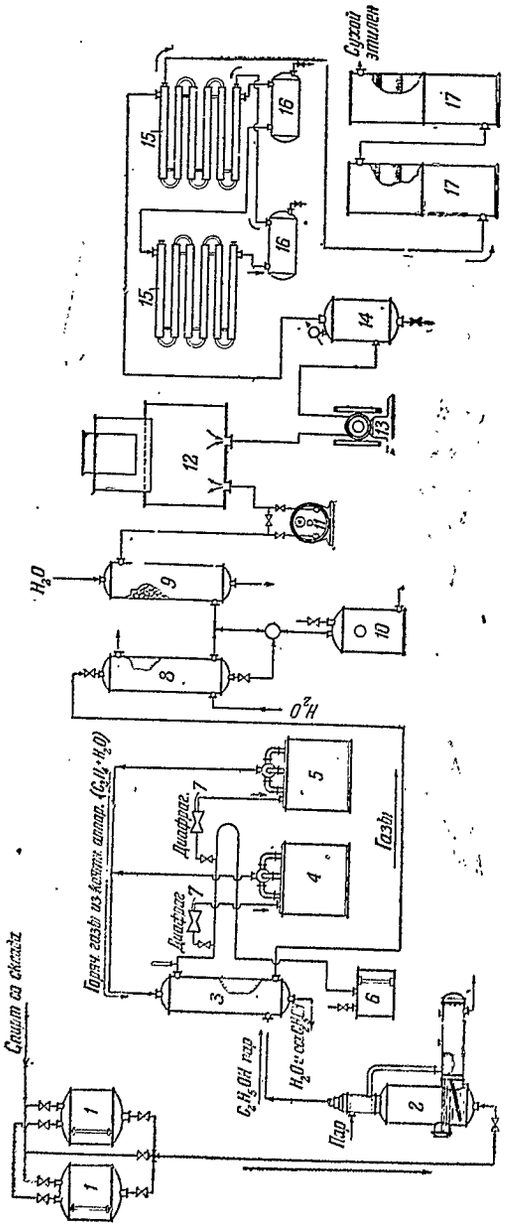


Фиг. 38. Печь для обогрева кольцевого контактного аппарата.

Технологическая схема производства этилена. Спирт со склада (см. фиг. 39) подается в напорные баки *1*, откуда самотеком поступает в спиртоиспаритель *2*. Количество поступающего спирта регулируется специальным краном на спирто-напорной линии.

Спиртоиспаритель представляет собой сварной железный вертикальный котел, снабженный сухопарником и выносным кипятильником; он устроен в виде трубчатки. Спирт поступает в трубки снизу через штуцер. Греющий пар поступает через свой штуцер в междутрубное пространство сухопарника, затем отводится в междутрубное пространство кипятильника и, наконец, в виде конденсата уходит через конденсационный горшок. Попадающий в спиртоиспаритель спирт, благодаря устроенному над входным штуцером козырьку, направляется в нижние трубки кипятильника, где нагревается и испаряется. Уровень спирта в спиртоиспарителе поддерживается на постоянной высоте.

В дальнейшем пары спирта направляются через верхние трубки кипятильника в паровое пространство спиртоиспарителя, где пар частично освобождается от увлеченных им капелек жидкости. Осушка пара происходит в сухопарнике, куда он попадает, прежде чем выйти из спиртоиспарителя в буфер, который служит для равномерного питания парами спирта контактного аппарата или нескольких аппаратов, составляющих батарею. Кроме того, в буфере, благодаря имеющемуся в нем специальному приспособлению, происходит дальнейшее освобождение паров спирта от жидких капель. Отделившийся в буфере жидкий спирт стекает на дно и отсюда по соединительной трубе снова возвращается в спиртоиспаритель. Из буфера пары спирта на-



Фиг. 39. Схема производства этилена.

1—мерник для спирта, *2*—спиртоиспаритель, *3*—теплообменник, *4, 5*—контактные аппараты, *6*—сборник для спирта, *7*—диафрагмы, *8*—холодильник, *9*—колонна для промывки газа, *10*—расширитель, *11*—газовые часы, *12*—газгольдер, *13*—компрессор, *14*—расширитель, *15*—рассольные холодильники, *16*—сборник для водяного конденсата, *17*—колонны для осушки этилена.

правляются в теплообменник *3*, где они частично перегреваются за счет теплоты выходящих из контактного аппарата газов. Температура паров спирта после выхода из теплообменника достигает 110—120°. Из теплообменника пары спирта направляются в контактные аппараты *4*, *5*, где происходит разложение спирта. Контактные газы затем поступают в общий газопровод и через теплообменник — в очистительное и осушительное устройство.

Очистка газа, который представляет собой смесь этилена и паров воды, а также паров не прореагировавшего спирта, некоторого количества паров эфира, альдегида и других побочных продуктов реакции, происходит в колонне *9*, орошаемой сверху водой. Сырой этилен попадает сюда, пройдя предварительно трубчатый водяной холодильник *8*, где частично конденсируются спирт и вода. В колонне этилен отмывается от побочных продуктов и направляется в газгольдер *12*.

Осушка этилена может производиться таким образом. Влажный газ сжимается компрессором до 2—3 *ат*, после чего первоначальный его объем уменьшится примерно в 3 раза. Затем он направляется в холодильники с проточной водой *15*, где нагревшийся благодаря сжатию газ охлаждается до комнатной температуры и теряет значительную часть содержащейся в нем влаги, которая стекает в сборник *16*. Окончательная осушка газа происходит в колонне *17*, загруженной хлористым кальцием, куда этилен попадает после охлаждения в холодильниках.

Получение этилена из промышленных газов

Необходимый для изготовления иприта этилен получается, как показано выше, из винного спирта, для производства которого обычно применяются пищевые продукты — картофель, кукуруза, рожь и т. д. В настоящее время, однако, все большее и большее значение приобретает использование этилена промышленных газов—крекинг-газа, коксового газа и др.

Получение этилена из крекинг-газа. В связи с разросшейся потребностью в легком моторном топливе всюду сильно развивается процесс крекинга нефти, который приводит к побочному образованию целого ряда газообразных продуктов, в том числе и этилена. Так называемый крекинг-газ является теперь важным источником этилена.

Нефть представляет собой весьма сложную смесь различных углеводородов. Состав нефтей разных месторождений, а в связи с этим и их физико-химические свойства значительно отличаются друг от друга.

По прежней классификации нефтей они разделялись на нефти парафинового, нафтенового и асфальтового оснований. Нефть парафинового основания, как показывает само название, состоит преимущественно из предельных углеводородов и содержит некоторое количество (2—4%) твердого парафина. К таким нефтям принадлежит, например, пенсильванская нефть США. Нафтеновая нефть состоит главным образом из нафтеновых углеводородов и почти не содержит твердого парафина. Большинство нефтей нашего Союза принадлежит к этому типу. Нефти асфальтового основания в высших своих фракциях состоят из так называемых асфальтенов, высокомолекулярных углеводородов со сравнительно небольшим содержанием водорода и из соответствующих им кислородных соединений. Наконец,

известны и нефти смешанного основания, содержащие парафиновые и асфальтовые соединения. В СССР к такому типу относятся некоторые грозненские нефти и сураханская нефть Бакинского района.

Нефти СССР разделяют на сорта по их территориальному происхождению и по результатам переработки. Кроме того, в советской литературе придерживаются и химической классификации нефтей, согласно которой они разделяются по относительному содержанию в них метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов.

Сырая нефть, добываемая из скважин, в дальнейшем подвергается фракционной разгонке. В первую очередь отбираются легкие фракции (бензин и керосин), перегоняющиеся до 300°. Температурные пределы, при которых отбираются отдельные погоны этих фракций, довольно условны. Бензины обычно перегоняются до 175—200°, а затем гонится керосин. Количество отгоняемого бензина и керосина зависит от состава самой нефти и условий перегонки. Пенсильванские парафинистые нефти США содержат значительное количество бензина и сравнительно мало керосина. Нефти Бакинского района дают примерно 6—12% бензина и 30—35% керосина. Химический состав различных бензиновых погонов и керосина, естественно, также зависит от состава нефти. Бензины состоят из низших углеводородов с небольшим удельным весом от 0,710 до 0,775. Молекулярный вес углеводородов, входящих в керосиновую фракцию, значительно выше. Фракция нефти, кипящая выше 300° и называемая мазутом, или нефтяными остатками, в свою очередь иногда подвергается разгонке на целый ряд масляных фракций — легкое и тяжелое соляровые масла и различные смазочные масла. К соляровым маслам нужно отнести и так называемый газойль, представляющий собой смесь из 60% керосина и 40% легкого солярового масла.

Бензин, получающийся путем прямой перегонки сырой нефти, с количественной стороны не может удовлетворить весь имеющийся в настоящее время спрос на такого рода топливо. Кроме того, он не вполне подходит и качественно. Выход бензина можно значительно увеличить, если превращать нефтяные масла, кипящие выше бензина, в низкокипящие жидкости — при помощи крекинг-процесса. Получающийся этим путем крекинг-бензин обладает по сравнению с бензином прямой гонки иногда даже лучшими антидетонационными свойствами, т. е. способностью спокойно, без взрывов, сгорать в моторе.

Значение крекинг-бензина как моторного топлива подтверждается опытом США, где крекингу подвергаются не только всевозможные погоны нефти, в том числе и сырая нефть, но и бензин прямой гонки, производство которого сокращается, в то время как количество получаемого крекинг-бензина ежегодно возрастает.

В технике крекингом называется процесс разложения углеводородов нефти, совершающийся при температурах от 400 до 650° и, в зависимости от системы крекинга, при повышенном или атмосферном давлении. Крекинг нефти в жидкой фазе осуществляется при температурах, не превышающих 500°, и повышенном давлении, доходящем иногда до 70 *am*. Так называемый парофазный крекинг протекает при более высоких температурах, и обычно при этом применяется давление нормальное или немного выше нормального. Строго говоря, такие обозначения не вполне правильны и носят лишь условный характер.

Сам по себе процесс крекинга представляет собой довольно сложное явление, во время которого происходят химические реакции как разложения, так и конденсации и полимеризации. Направления происходящих реакций зависят от многих факторов, учесть которые заранее довольно трудно. Здесь имеет значение и характер применяемого сырья, различная термическая стойкость входящих в него соединений и т. д. Кроме того, необходимо иметь в виду, что продукты первичных реакций при более продолжительном крекинге претерпевают целый ряд вторичных изменений. Первичной реакцией при крекинге предельных углеводородов, которые легче других соединений

поддаются разложению, является дегидрогенизация углеводородов с образованием соответствующих непредельных соединений или же расщепление больших молекул с образованием менее сложных углеводородов. Нужно отметить, что дегидрогенизации легче всего подвергаются низшие углеводороды. Вторичные изменения непредельных углеводородов могут быть также весьма различны, причем преобладают реакции полимеризации. Нафтеновые углеводороды при высоких температурах могут распадаться также с образованием непредельных соединений. Вещества с шестичленными циклами подвергаются дегидрогенизации и превращаются в ароматические углеводороды, термически самые стойкие. Особенно стойки многоядерные соединения, которые способны отщеплять водород с одновременным уплотнением углеродных колец, в результате чего образуется нефтяной кокс. Физико-химические свойства и состав получающихся при крекинге продуктов зависят, главным образом, от температуры, давления, продолжительности процесса, а также от природы применяемого сырья. При повышении температуры крекинга, помимо того, что скорость происходящих в этом случае реакций увеличивается, возрастают количества образующихся кокса и газов. Большее количество кокса и газов получается и при увеличении времени пребывания углеводородов в зоне крекинга. Таким образом длительность крекинга оказывает на выход продуктов такое же влияние, как и повышение температуры. Качество сырья особенно влияет на выход продуктов при жидкофазном крекинге. При других условиях, т. е. при парофазном крекинге, исходное сырье большого влияния не оказывает.

Как указывалось уже вначале, основной целью крекинг-процесса является получение так называемого крекинг-бензина. Нас в данном случае могут интересовать условия получения и состав образующегося при этом крекинг-газа. Этот газ сравнительно долгое время не находил себе рационального применения и был, таким образом, нежелательным отходом при производстве бензина. В настоящее время разработаны, а в США широко применяются в промышленности, методы использования крекинг-газа для получения целого ряда очень ценных органических продуктов. Это привело к тому, что крекинг-газы становятся весьма важным источником органического сырья, нередко представляя бо́льшую ценность, нежели сам крекинг-бензин. Это, естественно, оказывает влияние на дальнейшее развитие промышленности крекинга.

Жидкофазный крекинг, протекающий при температуре 450—500°, дает относительно небольшое количество газа, состав которого характеризуется преобладанием предельных углеводородов. Непредельные углеводороды (главным образом пропилен, а затем этилен) получаются в меньшем количестве.

При парофазном крекинге, протекающем при более высокой температуре, доходящей до 650°, количество образующихся газообразных продуктов достигает примерно 20% от расходуемой нефти. Газ парофазного крекинга в отличие от газа, получающегося при жидкофазном крекинге, содержит от 45 до 55% непредельных углеводородов с высоким содержанием этилена.

Типичный анализ парофазного крекинг-газа, полученного в США, следующий:

$CO_2 + H_2$	0,25%	Пропилен	16%
CO	0,15%	Бутилены	9%
H_2	7%	Бутадиен	1%
Этилен	27%	Предельные углеводороды	39%

Типичный анализ непредельной фракции этого газа:

Этилен	54%	Амилены	1,7%
Пропилен	28%	Высшие непредельные	6,1%
Бутилены	9%	Бутадиен	1,2%

Если подвергать термическому разложению нефтяные углеводороды при температурах более высоких, чем те, которые применяются при обычном крекинге, то происходит пирогенетический распад нефти с образованием значительно большего количества газообразных веществ и богатой ароматическими углеводородами нефтяной смолы. Считается установленным, что первичной реакцией в этом процессе является образование непредельных углеводородов и соединений типа бутадиена, а затем уже получаются ароматические углеводороды. Наиболее подходящая температура для пиролиза нефти или так называемой ароматизации 700°. Количество газообразных веществ в этом случае доходит до 50% от затраченной нефти. Непредельные углеводороды в газе составляют в среднем 30% по объему, из них этилена 15% и пропилена 9%.

Если разлагать нефть при еще более высоких температурах, то получаются, с одной стороны, высококонденсированные ароматические углеводороды и нефтяной кокс, а с другой стороны, нефтяной газ с большим содержанием водорода и метана.

Получаемые при термическом разложении нефти газы, как мы видели, представляют собой довольно сложные смеси из различных веществ. Разделение этих смесей на индивидуальные компоненты является поэтому сложной задачей. Для этой цели предложены различные методы, одним из которых может служить фракционная конденсация с последующей дробной перегонкой каждой полученной жидкой фракции в отдельности. Для отделения непредельных соединений от предельных углеводородов, а также для частичного разделения низших непредельных углеводородов друг от друга можно воспользоваться их различной растворимостью в некоторых жидких растворителях.

Непредельные углеводороды несколько лучше соответствующих предельных растворяются в органических растворителях; растворимость возрастает по мере увеличения молекулярного веса. Как растворители были предложены минеральные масла, ацетон и т. п., в которых хорошо растворимы высшие непредельные углеводороды, а отчасти и предельные.

Если применять такие растворители, как водные растворы некоторых солей, жидкий сернистый ангидрид, то предельные углеводороды в них не растворяются, а непредельные образуют непрочные продукты присоединения. Можно поглощать из газовой смеси непредельные углеводороды при помощи различных адсорбентов, которые при нагревании могли бы выделять эти соединения обратно. Непредельные углеводороды можно также выделить, заставляя их реагировать с такими химическими реагентами, с которыми они легко взаимодействуют. Такими реагентами являются галоиды, галоидоводородные кислоты, серная кислота и некоторые другие. Так, например, этилен реагирует со 100%-ной серной кислотой при 80—100°, в то время как для реакции с высшими непредельными углеводородами можно применять более слабую кислоту.

Получение этилена из коксового газа. При выплавке чугуна одним из необходимых полупродуктов, как известно, является кокс, получающийся путем сухой перегонки каменного угля. Процесс коксования угля, при котором получается металлургический кокс, производится в печах специальной конструкции при 800—1000°. В этих условиях наряду с другими побочными продуктами получается довольно значительное количество газообразных веществ, общий объем которых в среднем достигает 300 $м^3$ на одну тонну затраченного угля.

Состав коксового газа и соотношение отдельных компонентов в нем могут колебаться в довольно широких пределах и зависят от качества угля, конструкции печей и температурного режима коксования. При очень горячем ходе печей количество главных составных частей в газе, водорода и метана, увеличивается, при более низких температурах, наоборот, уменьшается.

Практически в современных коксовых установках получается газ следующего состава: H_2 — 50—60%; CH_4 — 22—28%; CO — 4—8%; CO_2 — 1,5—3,5%; H_2S — 0,5—2,0%; C_nH_{2n} — 1—3%; N_2 — 5—10%. Фракция непредельных углеводородов, отвечающая общей формуле C_nH_{2n}, имеет довольно сложный состав, но в большей своей части состоит из этилена.

До последнего времени главным продуктом при коксовании угля являлся кокс; из побочных продуктов этого процесса использовались аммиак, ароматические углеводороды и каменноугольная смола, коксовый же газ потреблялся по преимуществу как топливо. Между тем при рациональной химической переработке коксового газа эффективное использование каменного угля повысилось бы в сильнейшей степени.

В свое время технические трудности, связанные с разделением коксового газа, мешали широкому внедрению этого метода в промышленности. Эти трудности были преодолены, когда оказалось целесообразным применять водород коксового газа для синтетического получения аммиака. Водород, находящийся в коксовом газе в количестве 50—60%, может быть получен в чистом состоянии путем фракционной конденсации остальных имеющихся в нем газообразных веществ.

Промышленные установки, достигшие в настоящее время достаточно высокой степени совершенства, позволяют выделять этиленовую фракцию с бо́льшим или меньшим содержанием этилена. Так, при фракционной конденсации коксовых газов, осуществляющейся по методу Клода, обычно ограничиваются выделением двух фракций. Фракция сырого этилена, при объемном содержании этилена в на-

чальном газе от 1 до 2%, содержит свыше 60% чистого этилена. Кроме этилена в этой фракции обычно имеются пропилен, этан и ряд ненасыщенных углеводородов с температурой кипения от —30° до —120°. При фракционной конденсации по методу Линде этиленовая фракция содержит 20—30% этилена. Выход этилена и в том и в другом случае достигает примерно 75% от первоначального содержания его в коксовом газе.

В случае необходимости иметь газ с большим содержанием этилена его концентрация может быть повышена путем компримирования этиленовой фракции, а затем обычной ректификацией из нее можно выделить чистый этилен и его гомологи.

Хлориды серы

Сера реагирует с хлором очень энергично. Если пропускать газообразный хлор над расплавленной серой, то перегоняется монохлористая сера S_2Cl_2, а при дальнейшем насыщении монохлористой серы хлором образуются и высшие хлориды серы.

В настоящее время можно считать доказанным существование следующих хлоридов серы: S_2Cl_2 — монохлористая сера, SCl_2 — двухлористая сера и SCl_4 — четыреххлористая сера.

Наиболее устойчивым соединением является монохлористая сера; ее отчетливо заметная диссоциация начинается при температуре, близкой к ее температуре кипения. По мере дальнейшего увеличения количества атомов хлора в молекуле устойчивость хлоридов серы понижается. Вопрос о том, образуются ли при насыщении монохлористой серы хлором индивидуальные химические вещества, или получающаяся при этом жидкость представляет собой раствор хлора в монохлористой сере, был долгое время спорным.

Хлор, вообще говоря, поглощается монохлористой серой достаточно хорошо. Когда его в смеси оказывается 68,9%, что соответствует содержанию хлора в S_2Cl_2, то дальнейшее поглощение хлора происходит так же энергично, как и прежде. Внешне процесс сопровождается изменением окраски. Желтая вначале жидкость постепенно темнеет и становится темнокрасной.

Это обстоятельство первоначально служило основанием считать получающееся вещество химическим соединением, несмотря на то, что вплоть до начала нынешнего столетия выделить препараты с определенной температурой кипения при этом не удавалось. При попытках перегнать получающуюся при дальнейшем хлорировании монохлористой серы жидкость вещество кипело в очень широком интервале температур, начиная от 50° и кончая 138°. Последняя температура является температурой кипения монохлористой серы. Это указывает на разложение вещества с выделением хлора.

Особенно много сомнений, а в связи с этим и исследований вызвал вопрос о существовании двухлористой серы. Предпринятые для этой цели определения плотности паров вещества, соответствующего по своему составу SCl_2, хотя и очень мало отличались от теоретически вычисленной величины, не могли служить достаточно веским доказательством в силу того, что эквимолекулярная смесь паров монохлористой серы и хлора дает такую же плотность. Точно так же мало убедительными оказались опыты по криоскопическому определению молекулярного веса жидкости, полученной в результате насыщения монохлористой серы на холоду хлором с последующим удалением избыточного хлора продуванием индифферентного газа. Лишь более поздние исследования системы сера-хлор, при которых изучались изменения упругости пара и температуры кипения в зависимости от состава, позволили по характеру получающихся при этом кривых утверждать, что двухлористая сера существует как индивидуальное соединение. После того как Бекману, путем перегонки в вакууме продукта хлорирования монохлористой серы при очень низких температурах, удалось выделить двухлористую серу с определенной температурой кипения, существование SCl_2 можно было считать твердо установленным.

За вероятность существования SCl_4 говорит факт выделения твердого вещества при сильном охлаждении продукта хлорирования S_2Cl_2 до содержания хлора в 80%, хотя предыдущие исследования это положение как будто бы и не подтверждали. В дальнейшем удалось, однако, выделить двойные соединения такого состава, как $SbCl_5 \cdot SCl_4$; $SnCl_4 \cdot SCl_4$ и т. д., что делает существование SCl_4 еще более правдоподобным. Таким образом можно считать, что в системе сера-хлор имеется ряд индивидуальных соединений, прочность и температурные границы существования которых далеко не одинаковы: S_2Cl_2 частично разлагается лишь при температуре кипения; SCl_2 разлагается на S_2Cl_2 и Cl_2 уже при комнатной температуре. Что же касается SCl_4, то это соединение как таковое существует только в твердом виде при — 30°, а при плавлении и при повышении температуры в большей своей части распадается.

Исследования новейшего времени над температурами замерзания, диэлектрическими постоянными и т. д. смесей S_2Cl_2 и Cl_2 в общем подтверждают эти выводы и показали, что в твердом состоянии SCl_2 и SCl_4 безусловно существуют. В жидком виде SCl_2 частично разлагается на S_2Cl_2 и Cl_2, и в зависимости от температуры между ними устанавливается равновесие, выражающееся следующим уравнением:

$$2SCl_2 \rightleftarrows S_2Cl_2 + Cl_2$$

При комнатной температуре состояние равновесия таково, что дихлорид серы диссоциирован примерно на 16%.

Система сера-хлор обладает еще одной особенностью. При низких температурах и в отсутствии катализаторов истинное равновесное состояние устанавливается иногда весьма медленно. Если насыщать хлором, например, раствор серы в монохлористой сере при низкой температуре, то в течение долгого времени мы будем иметь раствор, содержащий одновременно и серу и хлор, а в качестве растворителя смесь одно- и двухлористой серы. Лишь при более высоких температурах можно рассчитывать, что в таком растворе элементарные компоненты сера и хлор действительно прореагируют друг с другом. Установлению равновесия способствует также и присутствие некоторых хлоридов тяжелых металлов (например, $SbCl_3$ и т. п.).

Исследования над электропроводностью и составом растворов у электродов делают вероятным заключение, что кроме неэлектролитов S_2Cl_2, SCl_2 в растворах присутствуют и ионогенные комплексы типа сульфониевых соединений, например, S_3Cl^+, у которых часть галоида может отщепляться в форме аниона хлора.

Монохлористая сера

Физические и химические свойства. Монохлористая сера при обычной температуре представляет собой желтую, иногда оранжево-желтую, маслообразную жидкость с удушливым запахом.

При нормальном давлении монохлористая сера кипит при температуре 137,6° почти без разложения. При очень сильном охлаждении жидкая S_2Cl_2 может переходить в твердое состояние, однако при этом легко наступает явление переохлаждения.

Температура плавления S_2Cl_2 равна —81°.

Удельный вес S_2Cl_2 равен $d_4^0 = 1{,}7094$; $d_4^{18{,}3} = 1{,}6892$.

Молекулярная теплота испарения равна 665 *кал*.

Упругость пара монохлористой серы при различных температурах приводится в табл. 82.

Упругость пара может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 7{,}4450 - \frac{1880}{T_{\text{абс}}}.$$

Монохлористая сера в воде нерастворима; хорошо растворяется в органических растворителях, в частности смешивается во всех отношениях с четыреххлористым углеродом. Монохлористая сера хорошо растворима в жидких SO_2 и H_2S.

Таблица 88

$t°$	0	10	20	30	40	50	59	70
p *мм* Hg	3,7	6,4	10,7	18,6	28	43	60	93
$t°$	80	90	100	110	120	130	138	
p *мм* Hg	135	186,4	257	351,5	469,7	615,2	760	

Теплота образования S_2Cl_2 из элементов равна 14260 *кал.*

$$S_{2\ ромб} + Cl_{2\ газ} \rightarrow S_2Cl_{2\ газ} + 14260\ кал.$$

Монохлористая сера прекрасно растворяет серу, бром, иод, а также галоидные соединения мышьяка, олова, кобальта, ртути и др. Многие органические вещества растворяются в S_2Cl_2 и дают с ней окрашенные соединения.

Монохлористая сера на влажном воздухе слабо дымит и водой быстро разлагается. Первоначально гидролиз протекает, повидимому, по уравнению:

$$S_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2S + SO_2$$

В дальнейшем выделившийся H_2S может реагировать с сернистым ангидридом по уравнению:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + 3S$$

Следовательно, разложение монохлористой серы водой в этом простейшем случае может быть выражено и таким уравнением:

$$2S_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow SO_2 + 3S + 4HCl$$

Однако помимо серы, двуокиси серы и соляной кислоты при гидролизе получаются также серная кислота и политионовые кислоты. Таким образом столь простое уравнение реакции не может отобразить весь процесс гидролиза монохлористой серы в целом. Дело в том, что сера в присутствии воды может реагировать с SO_2, давая ряд политионовых кислот. Детальное изучение гидролиза малыми количествами воды показало, что он не всегда доходит до конца и зависит от количественного соотношения между монохлористой серой и водой. Так, при соотношениях между S_2Cl_2 и водой: $^1/_{0,5}$, $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_6$, $^1/_{300}$ и $^1/_{600}$ процент распавшейся монохлористой серы будет соответственно выражаться следующими величинами: 43,5%; 64,8%; 75%; 85%; 93,7%; 93,7%. Эти данные позволяют сделать вывод, что при

малых количествах воды получающаяся в довольно большой концентрации соляная кислота мешает распаду монохлористой серы. Приблизительный анализ продуктов гидролиза S_2Cl_2 большим количеством воды показал, что хлор при этом целиком переходит в соляную кислоту, сера же превращается в различные сернистые соединения. Количество серы, превратившейся в то или иное соединение, и их состав показаны в табл. 89.

Таблица 89

Название соед.	Сера	Сера коллоидная	$H_2S_3O_4$	$H_2S_4O_6$	$H_2S_5O_6$	H_2SO_4	H_2SO_3	H_2S	
%	29,8	35,1	4,8	9,1	18,3	1,0	0,3	0,6	Всего 99

Кислород воздуха и при обычной и при повышенной температуре с монохлористой серой не реагирует. Водород при температуре 150° с ней реагирует.

Сернистый ангидрид при сравнительно низких температурах на S_2Cl_2 не действует, при 160 — 200° образуются хлористый сульфурил и сера:

$$S_2Cl_2 + SO_2 \rightarrow SO_2Cl_2 + 2S$$

Серный ангидрид реагирует с монохлористой серой при обычной температуре и дает хлористый пиросульфурил $S_2O_5Cl_2$ и сернистый ангидрид.

Монохлористая сера реагирует с сероводородом; при этом образуется соляная кислота и выделяется свободная сера. Соли галоидоводородных кислот KBr, KJ вступают с монохлористой серой в реакцию обмена. При сильном нагревании S_2Cl_2 с KBr получается двухбромистая сера по уравнению:

$$S_2Cl_2 + 2KBr \rightarrow 2KCl + S_2Br_2$$

Получающаяся после непродолжительного нагревания монохлористой серы с KJ двухиодистая сера в свободном виде не существует и тотчас же распадается с выделением свободной серы и иода:

$$S_2Cl_2 + 2KJ \rightarrow 2KCl + 2S + J_2$$

Этой реакцией можно воспользоваться для количественного определения монохлористой серы.

С солями серной кислоты K_2SO_4 и $ZnSO_4$ монохлористая сера реагирует при 150° с образованием хлоридов металлов, хлористого сульфурила и серы:

1. $K_2SO_4 + 3S_2Cl_2 \rightarrow 2KCl + 2SO_2Cl_2 + 5S$
2. $ZnSO_4 + 3S_2Cl_2 \rightarrow ZnCl_2 + 2SO_2Cl_2 + 5S$

Окиси металлов реагируют с S_2Cl_2 при повышенных температурах (300—400°) и образуют хлориды соответствующих металлов:

$$2FeO + 2S_2Cl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SO_2 + 3S$$
$$2As_2O_3 + 6S_2Cl_2 \rightarrow 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S$$

Монохлористая сера является очень хорошим хлорирующим средством. Фосфор, мышьяк, сурьма реагируют с S_2Cl_2 уже на холоду; алюминий, ртуть, олово, железо—при нагревании; на свинец монохлористая сера не действует даже при повышенной температуре.

Аммиак энергично реагирует с S_2Cl_2. При этом получается азотистая сера. Монохлористая сера легко реагирует со многими органическими соединениями, являясь в некоторых случаях сульфирующим средством; в спиртах может заменять гидроксильную группу на хлор.

Строение монохлористой серы можно представить в виде двух структурных формул:

I. $S=S\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}S-Cl\\|\\S-Cl\end{matrix}$

Ни одна из них целиком не объясняет всех химических свойств монохлористой серы. Однако гидролитический ее распад и характер получающихся при этом продуктов заставляет отдать предпочтение первой формуле. Возможно, что монохлористая сера представляет собой таутомерную смесь обеих форм. Монохлористая сера, благодаря тому, что она хорошо растворяет серу и может диссоциировать на серу и хлор, применяется для вулканизации каучука.

Получение монохлористой серы. Монохлористая сера получается непосредственно из серы и хлора по уравнению:

$$2S + Cl_2 \rightleftarrows S_2Cl_2$$

При обычной температуре состояние равновесия целиком сдвинуто вправо; скорость реакции оказывается достаточной лишь при температурах порядка 50—80°.

В лабораторных условиях монохлористую серу можно получать действием сухого хлора на расплавленную серу с последующей очисткой полученного продукта фракционной перегонкой. Монохлористая сера образуется также путем нагревания легко разлагающихся хлоридов, например PCl_5, с серой или же пропусканием струи газообразного хлора над легко разлагающимися сульфидами металлов:

$$2S + PCl_5 \rightarrow S_2Cl_2 + PCl_3,$$

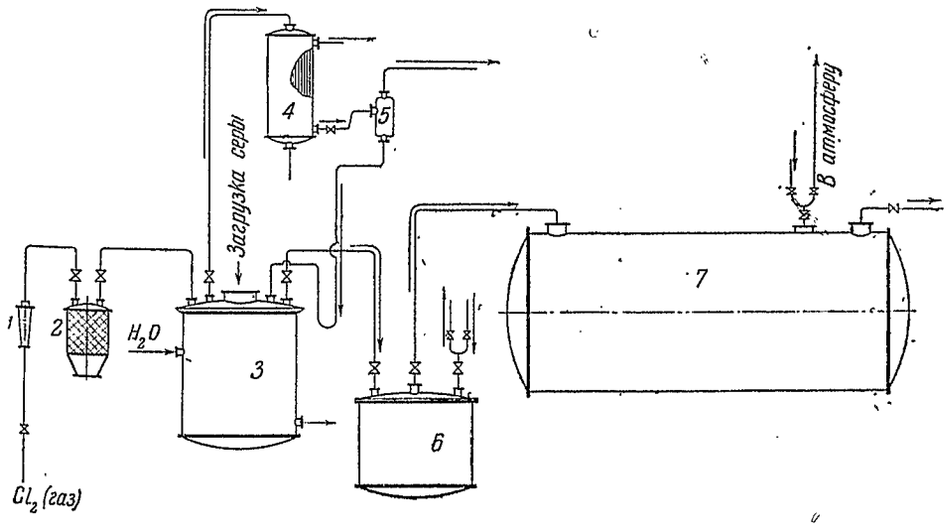
$$2MeS + 3Cl_2 \rightarrow 2S_2Cl_2 + 2MeCl_2$$

В качестве побочного продукта монохлористая сера образуется при изготовлении четыреххлористого углерода из CS_2 и хлора:

$$CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

Промышленное изготовление монохлористой серы может быть организовано на основе реакции между серой и газообразным хлором. Технологическая схема такого производства сводится к следующему. Поступающая для реакции комовая сера дробится на куски размером 9—10 *см* и загружается через специальный люк в реактор *3*, куда предварительно дается небольшое количество готовой хлор-серы.

В дальнейшем необходимое количество монохлористой серы оставляется в реакторе после каждой операции. Монохлористая сера в данном случае растворяет часть загружаемой серы и служит разбавителем, не допускающим местных перегревов в начале пропускания хлора. Туда же вводится газообразный хлор, количество которого замеряется ротаметром *1*. Перед тем как попасть в реактор, газообразный хлор направляется в фильтр *2* с керамиковой насадкой и стеклянной ватой поверх нее, где хлор освобождается от механических примесей. Реактор, представляющий собой железный, выложенный свинцом цилиндр, снабжен свинцовым змеевиком, который одновременно может служить и для обогрева и для охлаждения, об-



Фиг. 40. Схема производства монохлористой серы.

1 — ротаметр для хлора, *2* — фильтр для хлор-газа, *3* — реактор, *4* — обратный холодильник, *5* — газоотделитель, *6* — монжю для хлора, *7* — сборник для хлор-серы.

ратным холодильником *4* с газоотделителем *5*, трубой для ввода хлора и разгрузочной трубой, через которую выгружается готовый продукт.

Во время хлорирования температура должна поддерживаться от 60 до 80°, для чего реакционную массу в начале реакции приходится подогревать, а под конец, наоборот, охлаждать.

Если пользоваться разбавленным хлором, то инертные примеси в нем будут способствовать перемешиванию реакционной массы.

Избыточный хлор отводится из реактора через холодильник и газоотделитель в поглотительные колонки. Содержащиеся в отходящих газах пары монохлористой серы конденсируются в обратном холодильнике. Реакция заканчивается после того, как удельный вес периодически отбираемой из реактора пробы достигнет необходимой для S_2Cl_2 величины. По окончании реакции готовый продукт (кроме части его, оставляемой для «затравки») засасывается в монжю *6*,

откуда передается в предназначенный для готового продукта сборник 7.

Для хранения и перевозки хлористой серы применяются керамиковые бутыли. Однако эта тара хрупка, тяжела и дорога. Непродолжительное время, при низких температурах, можно хранить хлористую серу в железной (освинцованной) таре.

Двухлористая сера

Двухлористая сера представляет собой красную жидкость с начальной температурой кипения +59°. При давлении в 110 *мм* температура ее кипения +22°, а при 4 *мм* равна —24°. Удельный вес $SCl_2 - d_4^{20} = 1{,}6214$.

Если двухлористую серу охлаждать, то при —80° она загустевает, не становясь окончательно твердой, а при —88° превращается в оранжево-желтую аморфную массу. Застывшее вещество вновь размягчается при —78° и только при —54° окончательно плавится.

Двухлористая сера уже при обычной температуре диссоциирует на S_2Cl_2 и Cl_2, что можно заметить по зеленоватой окраске паров над жидкой двухлористой серой. Обычно двухлористую серу получают таким образом. В охлажденную до —15° монохлористую серу пропускают газообразный хлор до тех пор, пока в реакционной смеси не получится теоретически необходимый привес. Еще лучше образуется двухлористая сера, если смесь S_2Cl_2 с жидким хлором поместить в запаянную трубку и нагреть ее до комнатной температуры. Полученную тем или иным путем красную двухлористую серу осторожно перегоняют под очень небольшим давлением. Двухлористая сера является значительно более энергичным хлорирующим веществом, нежели монохлористая сера.

SCl_4 — очень непрочное соединение; получается действием вычисленного количества жидкого хлора на монохлористую серу при очень низких температурах. Температура плавления белых с желтым оттенком кристаллов четыреххлористой серы равна —30,7°.

Это вещество существует только в твердом виде. Оно разлагается уже при температуре плавления, а при комнатной температуре, особенно при перегонке, целиком распадается на S_2Cl_2 и Cl_2. Водой четыреххлористая сера гидролизуется на двуокись серы и соляную кислоту.

7. ПРОИЗВОДСТВО ИПРИТА ПО ЛЕВИНШТЕЙНУ

Теория процесса

Основой технологического метода получения иприта по Левинштейну является реакция монохлористой серы с этиленом, в свое время исследованная еще английским химиком Гутри, уравнение которой изображается следующим образом:

$$2CH_2{=}CH_2 + S_2Cl_2 \longrightarrow S\begin{matrix}\diagup CH_2 - CH_2Cl \\ \diagdown CH_2 - CH_2Cl\end{matrix} + S + 63{,}7\ кал.$$

Реакция, как это видно из приведенного уравнения, требующая затраты 2 граммолекул этилена на 1 грамм-молекулу монохлористой серы, теоретически должна привести к образованию 83,2% дихлордиэтилсульфида, который в дальнейшем мы будем называть моносульфидом, и 16,8% свободной серы.

В действительности, однако, оказалось, что состав реакционной смеси более сложен и кроме моносульфида и серы продукт содержит еще довольно значительное количество полисульфидов различного состава, некоторое количество полихлоридов иприта и хлористый водород.

Состав реакционной смеси сильно колеблется и зависит от тех условий, при которых реакция проводится. Важнейшее из этих условий — температура реакции. Если насыщать этиленом монохлористую серу при различных температурах, то можно получать продукты с содержанием моносульфида от 61 до 89%, с различным количеством свободной серы. Начальная температура застывания продукта, являющаяся для иприта чрезвычайно важной константой, естественно, будет также сильно колебаться — от +5° до +8°, +9° [1]. Помимо температурного режима реакции, большое значение в процессе получения иприта из монохлористой серы имеет и качество исходных материалов — этилена и монохлористой серы.

Внешние условия реакции оказывают сильное влияние не только на состав получающегося продукта, но от них же зависит и устойчивость продукта в отношении выпадения избыточной свободной серы. Сера из иприта может выпадать сразу, даже во время реакции, может вовсе не выпадать и может выпадать постепенно при хранении продукта.

Совершенно ясно, что получение устойчивого иприта, т. е. такого продукта, из которого сера по возможности не выпадала бы, является практически чрезвычайно важным. Вместе с тем характер веществ, получающихся при взаимодействии этилена с монохлористой серой, большая зависимость реакции от внешних условий указывают на то, что этот процесс, несмотря на кажущуюся простоту, представляется достаточно сложным.

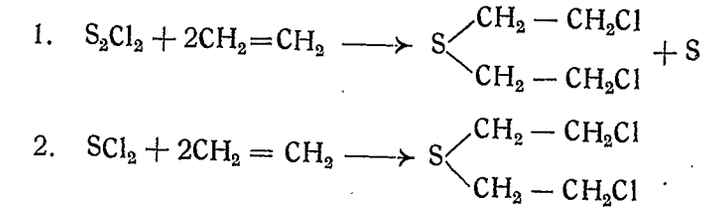
Так как знание механизма реакции позволило бы более совершенным образом управлять процессом получения иприта и получать наиболее устойчивые для практических целей продукты, то прежде всего необходимо выяснить, как протекает реакция между этиленом и монохлористой серой, каким образом при этом получаются полисульфиды и каково состояние серы в техническом иприте.

Необходимо тут же, однако, указать, что проведенные до настоящего времени довольно многочисленные исследования не дали вполне удовлетворительного ответа на эти вопросы. Они до сих пор остаются недостаточно ясными, и механизм реакции нельзя считать окончательно установленным.

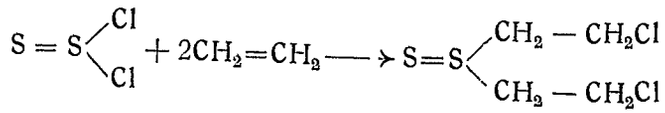
---

[1] Lindeman, Iperyt - Woiskowy Instytut Naukowo-wydawniczy, Warszawa (1929).

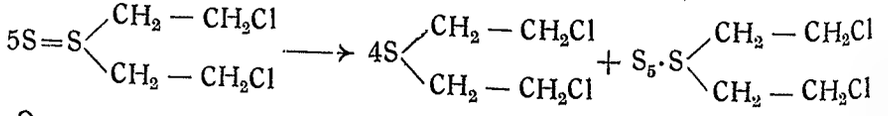
Первые авторы, занимавшиеся изучением реакции между этиленом и хлоридами серы — монохлористой и двухлористой серой, — хотя и получали в значительной степени загрязненные вещества, считали, что реакция протекает по упрощенному уравнению [1]:



Позже другие авторы [2], в частности Грин [3], считали, что монохлористая сера, для строения которой ими принималась формула $S=S\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$, в первый момент реакции взаимодействует с этиленом следующим образом:



Затем пять частиц получающегося дисульфида распадаются таким образом, что образуются четыре частицы моносульфида и одна частица полисульфида:



Эта схема реакции, однако, недостаточно обоснована. Совершенно не доказано образование несимметричного дисульфида. Кроме того, состав полисульфидов и их строение, повидимому, не отвечают формуле только гексасульфида. Необходимо еще указать, что несимметричный дихлордиэтилдисульфид не получен до сих пор и синтетически.

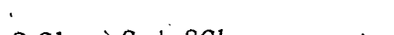
Нельзя предполагать также, что монохлористая сера реагирует исключительно и в своей изомерной (симметричной) форме $\begin{matrix}S-Cl\\|\\S-Cl\end{matrix}$

Соответствующий дисульфид, который должен был бы образоваться в результате этой реакции, получен синтетически и оказался веществом, значительно менее токсичным, нежели иприт, а самое главное — сера от него не отщепляется даже при нагревании.

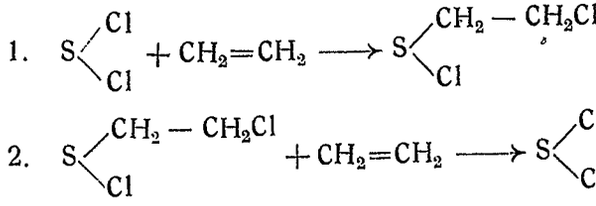
[1] Gibson, Pope, Soc., *117*, 271 (1920).
[2] Boord, Cope, Am. Soc., *44* (1922).
[3] Green, Journ. Soc. Chem. Ind., *38*, 363—469 (1919).

Американский химик Конант [1], основываясь на своих наблюдениях за ходом реакции между этиленом и монохлористой серой во времени, считает, что в начале процесса происходит образование какого-то промежуточного продукта. Конантом было обнаружено, что в первые моменты реакции никакого образования моносульфида не происходит. Он начинает появляться лишь после того, как поглотится примерно 23% теоретически необходимого количества этилена. Этим же автором было также установлено, что до того момента, пока не поглотится около 60% этилена, образование моносульфида происходит очень медленно. Лишь затем количество образующегося иприта в реакционной массе начинает очень быстро возрастать. Это, повидимому, указывает на недостаточное накопление образующегося промежуточного вещества в начальной стадии процесса.

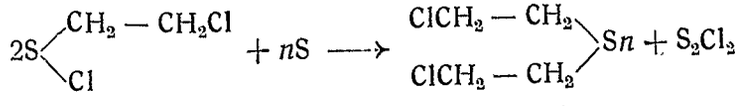
Эти наблюдения привели Конанта к следующей схеме реакции — монохлористая сера частично диссоциирует на серу и двухлористую серу:



Этилен реагирует с двухлористой серой с образованием вначале промежуточного соединения — β-хлорэтилхлорсульфида, который реагирует далее с новой частицей этилена и дает ββ′-дихлордиэтилсульфид:



Наряду с этиленом к промежуточному продукту может частично присоединяться сера, в результате чего и образуются полисульфиды:



Промежуточное соединение, по данным Конанта, представляет собой очень нестойкое вещество, разлагающееся при низких температурах с выделением HCl, а при 50° оно превращается в густое черное масло.

Сера не только реагирует с этим промежуточным соединением, давая полисульфиды, но отчасти в нем растворяется и, таким образом, остается в конечном продукте в свободном состоянии. Эту схему точно так же нельзя считать вполне убедительной, потому что выделить промежуточный β-хлорэтилхлорсульфид в индивидуальном виде из реакционной смеси оказалось невозможным.

[1] Conant, Hartshorn, Richardson, Am. Soc., *42*, 585 (1920).

Нужно отметить, что Ман и Поп [1] как будто бы наблюдали образование аналогичного промежуточного продукта и при насыщении этиленом двухлористой серы, как таковой. По их описанию β-хлорэтилхлорсульфид представляет собой непрочную жидкость оранжевого цвета, разлагающуюся по обратимой реакции:

$$2\,S\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix}ClCH_2-CH_2\diagdown\\ ClCH_2-CH_2\diagup\end{matrix}S + SCl_2$$

Кроме того, те же авторы утверждают, что их опытами наблюдения Конанта не подтвердились и что образование иприта ими было обнаружено и в начальной стадии процесса. Этот процесс, по их мнению, в этой стадии протекает по уравнению:

$$S_2Cl_2 + 2CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \begin{matrix}ClCH_2-CH_2\diagdown\\ ClCH_2-CH_2\diagup\end{matrix}S + S$$

По данным Мана и Попа, главной составной частью полисульфидов является трисульфид $\begin{matrix}ClCH_2-CH_2\diagdown\\ ClCH_2-CH_2\diagup\end{matrix}S\cdot S_2$, который был ими выделен в чистом виде и представляет собой белые кристаллы с t° пл. $+28^\circ$ [2]. Данные Мана и Попа нельзя считать твердо установленными.

Другой очень важный вопрос — состояние серы в иприте — точно так же нельзя считать достаточно ясным. Имеющиеся на этот счет взгляды противоречивы. Еще Гутри предполагал, что при насыщении этиленом монохлористой серы при 100° получается дисульфид такого суммарного состава:

$$\begin{matrix}ClCH_2-CH_2\diagdown\\ ClCH_2-CH_2\diagup\end{matrix}S_2$$

Грин первый обнаружил тот факт, что избыточная свободная сера из иприта не выпадает, если процесс насыщения S_2Cl_2 этиленом вести при 30—35°. Он отчасти соглашается с Гутри и считает, что эта сера в иприте находится в химически связанном виде. Получающийся в этом случае дисульфид должен быть веществом нестойким и в отличие от симметричного дисульфида $\begin{matrix}ClCH_2-CH_2-S\\ |\\ ClCH_2-CH_2-S\end{matrix}$ будет при повышенной температуре или при дальнейшем хранении постепенно разлагаться с выделением свободной серы. Полностью сера из иприта отделяется при перегонке таких продуктов под уменьшенным давлением или же при обработке водным разбавленным аммиаком.

Грин видит подтверждение выдвинутого им предположения в том, что, по его наблюдениям, при разбавлении технического иприта

[1] Mann, Pope, Soc., *123*, 1772 (1923).
[2] Mann, Pope, Wernon, Soc., *119*, 634 (1921).

такими растворителями, как спирт или эфир, сера из него будто бы не выпадает.

Беннет [1], обстоятельно изучавший вопрос о состоянии серы в иприте, полученном насыщением монохлористой серы при температурах не выше 35°, считает, что в данном случае образуется коллоидальный раствор серы в иприте. Выпадение же серы связано с уменьшением степени ее дисперсности.

Такой взгляд поддерживают также Ман и Поп, которые в своих исследованиях над реакцией образования иприта из этилена и монохлористой серы никогда не наблюдали образования дисульфида. По их мнению, при 100° получается дихлордиэтилмоносульфид. Эти авторы утверждают также, что при разбавлении технического иприта спиртом и эфиром свободная сера из него выпадает, и, таким образом, опровергают данные Грина.

Наконец, некоторые авторы придерживаются того мнения, что сера частично находится в иприте в растворенном коллоидальном состоянии, и частично — в химически связанном виде.

В последнее время появились весьма интересные работы Патрика [2], касающиеся состава и строения препаратов так называемого тиокола полимерного этилентетрасульфида. Патрик довольно убедительно доказывает, что сера может легко присоединяться к дисульфидам такого типа: — R — S — S — R —, давая трисульфиды

$$-R-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-S-R- \quad \text{и тетрасульфиды} \quad -R-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\underset{\underset{S}{|}}{S}-R-$$

В таких полисульфидах сера может более или менее легко отщепляться. Моносульфиды R — S — R серу не присоединяют.

С этой точки зрения весьма вероятно, что технические иприты представляют собой смеси моносульфида $\begin{matrix}ClCH_2-CH_2\diagdown\\ ClCH_2-CH_2\diagup\end{matrix}S$, дисульфида $\begin{matrix}ClCH_2-CH_2-S\\ |\\ ClCH_2-CH_2-S\end{matrix}$ три- и тетрасульфидов: $\begin{matrix}ClCH_2-CH_2-S=S\\ |\\ ClCH_2-CH_2-S\end{matrix}$

$\begin{matrix}ClCH_2-CH_2-S=S\\ |\\ ClCH_2-CH_2-S=S\end{matrix}$ и некоторого количества свободной серы, которая может находиться в такой смеси в растворе.

Можно допустить, что монохлористая сера реагирует с этиленом в обеих своих изомерных формах:

$$\text{I.}\quad S{=}S\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix}S-Cl\\ |\\ S-Cl\end{matrix}$$

[1] Bennet, Soc., *119*, 418, 1860 (1921); Soc., *121*, 2139 (1922).
[2] I. C. Patrick, Trans. Farad. Soc., *32*, 215, 347—357 (1936).

Получающийся главным образом несимметричный β,β′-дихлордиэтилдисульфид $ClCH_2-CH_2\diagdown S=S\diagup CH_2-CH_2Cl$, являясь веществом непрочным, повидимому, тотчас же распадается с выделением сульфида и свободной серы. Часть серы в дальнейшем может присоединиться к симметричному дисульфиду $ClCH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2Cl$ и давать вышеуказанные полисульфиды.

Для правильного ведения реакции очень большое значение имеет, как это указывалось уже раньше, чистота исходных материалов — этилена и монохлористой серы.

Применяемый в этом процессе этилен должен быть хорошо очищен от примеси паров спирта, эфира, альдегида и тщательно осушен. Загрязненный этилен плохо поглощается монохлористой серой. Она будет реагировать с некоторыми из этих примесей, и продукты этих побочных реакций будут загрязнять иприт. Эти примеси способствуют также выпадению серы. Если этилен недостаточно осушен, то содержащаяся в нем влага будет разлагать монохлористую серу, в результате чего сильно повысится кислотность в получаемом продукте.

Монохлористая сера по возможности должна быть постоянного состава, и содержание хлора в ней должно соответствовать теоретически необходимому количеству. Хотя и известно, что при хлорировании серы устанавливается довольно сложное равновесие, зависящее от различных условий, тем не менее необходимо следить за тем, чтобы монохлористая сера не содержала недохлорированной свободной серы, а также двухлористой серы. И то и другое вещество способствует выпадению серы, а двухлористая сера будет, кроме того, частично хлорировать образующийся иприт, повышая этим общую кислотность и количество загрязнений.

При проведении процесса необходимо тщательно соблюдать температурный режим.

Этилен, вообще говоря, поглощается монохлористой серой при любой температуре, и, чем она выше, тем, естественно, скорость реакции будет больше. Выбор наиболее рациональной температуры процесса диктуется исключительно необходимостью получать такой иприт, у которого возможно дольше не выделялась бы сера при дальнейшем его хранении. Опыт показал, что если соблюдать температуру 30—35°, то сера не выпадает из продукта реакции в течение продолжительного времени.

Такой процесс известен под названием процесса Левинштейна, и продукт, получаемый в этих условиях, называют левинштейновским ипритом.

Если вести реакцию получения иприта при более высокой температуре, то получается продукт, из которого часть серы выпадает уже во время проведения самой реакции, зато количество моносульфида в нем несколько выше. В частности, процесс получения иприта при 50—60° носит название процесса Попа.

Реакцию получения левинштейновского иприта, протекающую при температуре 30—35°, необходимо проводить в наиболее короткое время. Если реакция протекает более продолжительное время, то даже при этой температуре получаются продукты худшего качества. Вследствие хлорирования монохлористой серой образующегося иприта содержание соляной кислоты в нем сильно возрастает и сера из него очень быстро выпадает.

Для того чтобы иметь возможность быстрее проводить реакцию, необходимо улучшить условия поглощения этилена монохлористой серой. На практике это осуществляется таким образом, что реакционная масса очень сильно перемешивается, а этилен подводится через барботер. Наконец, для ускорения реакции добавляют к монохлористой сере вначале некоторое количество готового иприта в качестве затравки.

Еще Конант опытным путем установил, что в начале процесса этилен поглощается монохлористой серой медленно. В дальнейшем скорость поглощения этилена постепенно увеличивается и в определенный момент достигает постоянной величины. Ясно, что продолжительность реакции будет зависеть от того, насколько быстро скорость поглощения этилена достигнет своей предельной величины. Оказалось, что в присутствии затравки готового иприта скорость поглощения этилена нарастает значительно быстрее, нежели в ее отсутствии, что влечет за собой уменьшение продолжительности процесса.

Роль затравки в этом процессе, так же как и механизм реакции, теоретически представляется неясной. Эту роль, если согласиться со взглядами Конанта, Мана и Попа, можно свести к тому, что готовый иприт, присутствуя в начале процесса, будет реагировать с двухлористой серой, образуя β-хлорэтилхлорсульфид, поглощающий очень быстро этилен:

1. $S_2Cl_2 \rightleftarrows S + SCl_2$

2. $S(CH_2-CH_2Cl)_2 + SCl_2 \rightleftarrows 2\,S(CH_2-CH_2Cl)Cl$

3. $ClCH_2-CH_2\diagdown S\diagup Cl + CH_2=CH_2 \longrightarrow S(CH_2-CH_2Cl)_2$

Можно предположить также, что монохлористая сера в присутствии готового иприта поглощает лучше этилен еще и потому, что иприт является до некоторой степени растворителем для этилена, не растворяющегося в монохлористой сере.

Таким образом условия, при которых проводится процесс Левинштейна, заключаются в следующем:

1. Температура реакции должна быть равна 30—35°; эту температуру надо поддерживать охлаждением извне.

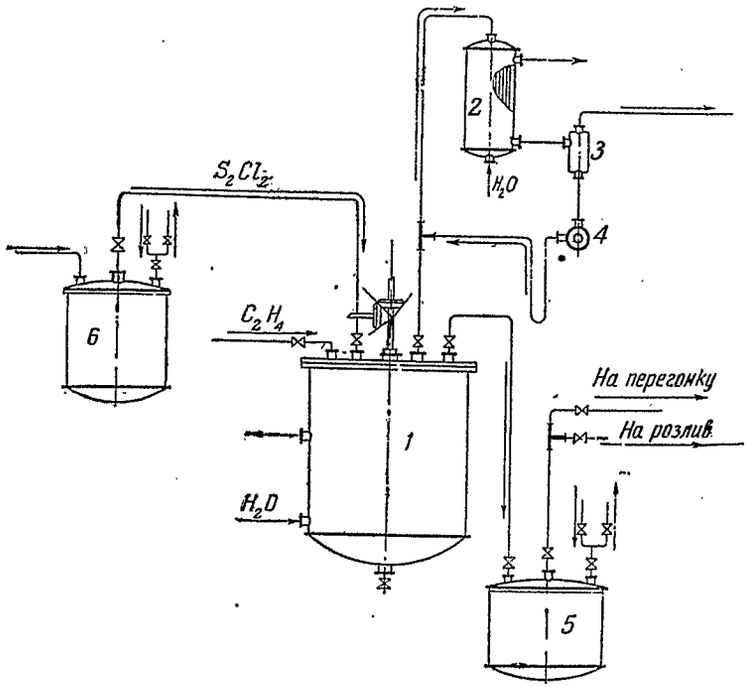
2. Исходные материалы, т. е. этилен и монохлористая сера, должны содержать возможно меньшее количество примесей.

3. Реакция должна проводиться безусловно до конца, и в конечном продукте не должно оставаться не прореагировавшей монохлористой серы.

4. Реакция должна протекать в наиболее короткое время.

Технологическая схема процесса

Получение левинштейновского иприта в заводских условиях (см. фиг. 41) в США производилось в специально сконструированном реакторе *1*. Реактор для получения иприта представляет собой железный гомогенно-освинцованный сосуд. Он снабжен обратным холодильником *2*, мощной освинцованной мешалкой и внутренними свинцовыми змеевиками, по которым циркулирует охлаждающая жидкость.



Фиг. 41. Схема производства иприта по Левинштейну.

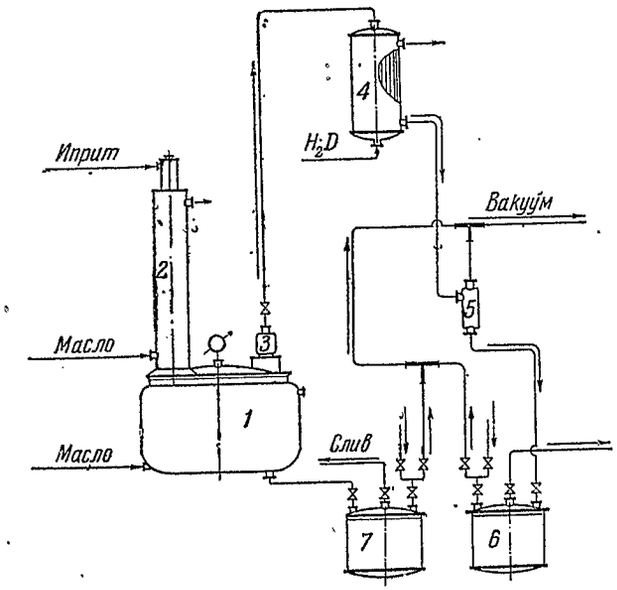
1 — реактор, *2* — обратный холодильник, *3* — газоотделитель, *4* — смотровой фонарь, *5* — сборник готового продукта, *6* — монжю для хлористой серы.

Загрузка монохлористой серы в реактор производится по свинцовой трубе. Этилен поступает также по свинцовой трубе в барботер, находящийся на дне реактора.

Выгрузка готового продукта производится сжатым воздухом по специальной не доходящей до дна реактора трубе. После каждой операции в реакторе оставляется необходимое количество иприта для затравки.

Перед началом реакции в реактор из специального мерника *6* спускается отмеренное количество монохлористой серы. Реакционную смесь нагревают до 30—35°, пускают в ход мешалку для перемешивания и под небольшим давлением начинают впуск этилена.

Как только этилен начинает поглощаться, нагрев реакционной смеси прекращают, и так как реакция протекает с выделением тепла, то в дальнейшем для охлаждения в змеевики пускают холодную воду. Ток охлаждающей воды регулируется таким образом, чтобы в реакторе температура ни в коем случае не поднималась выше 35°.



Фиг. 42. Схема перегонки левинштейновского иприта.

1—перегонный куб, *2*—питательная труба, *3*—ловушка, *4*—конденсатор, *5*—газоотделитель, *6*—сборник для отогнанного иприта, *7*—сборник для кубовых остатков.

Избыточный, не успевший вступить в реакцию этилен вместе с увлеченными частицами иприта поступает в обратный холодильник *2* и дальше в газоотделитель *3*, откуда через смотровой фонарь *4* иприт обратно стекает в реактор. Отходящий газ, содержащий некоторое количество паров иприта, отводится через контрольный фонарь в топку для сжигания.

По окончании реакции, когда этилен перестает поглощаться, готовый продукт передавливается в специальный сборник *5* для готового иприта. Отсюда он поступает для разлива в оболочки или, в случае необходимости, направляется на вакуум-перегонку, где он может быть освобожден от серы и полисульфидов.

Перегонка иприта (см. фиг. 42) под уменьшенным давлением производилась в чугунном эмалированном перегонном кубе *1* с крышкой, сделанной из такого же материала. Перегонный куб снабжен рубашкой, в которую подается нагретое до 180 — 183° масло. В крышке перегонного куба сделаны два люка, один из которых соединен с питательной трубой *2*, по которой поступает иприт для перегонки. Питательная труба окружена цилиндрической рубашкой, в которой, для предварительного нагрева иприта, циркулирует горячее масло, поступающее из рубашки перегонного куба, где используется часть тепла. Второй люк, из которого отходят пары отгоняющегося иприта, снабжен ловушкой *3* для отделения брызг и термометром для измерения температуры отходящих паров. В нижней части куба имеется штуцер со спускным краном.

Для вакуум-перегонки сырой иприт подается из сборника в перегонный куб через верхнюю часть питательной трубы. В перегонном кубе обычно поддерживается температура около 150° при остаточном давлении 60 *мм* рт. ст.

Пары иприта с температурой 136—137° отводятся в конденсатор *4*, и далее через газоотделитель *5* конденсат направляется в сборник *6* для отогнанного иприта.

Остающиеся в кубе остатки от перегонки сливаются в специальный сборник *7*.

Получение иприта из этилена и двухлористой серы

Получение иприта по этому способу практиковалось во время войны 1914—1918 гг. во Франции на заводах Ронской компании, и поэтому в литературе этот способ известен под названием франц узского способа. Уравнение реакции получения иприта из этилена и двухлористой серы показывает, что в данном случае сера не выделяется:

$$SCl_2 + 2CH_2{=}CH_2 \longrightarrow S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$$

В этом смысле такой метод получения иприта имеет, естественно, известные преимущества перед методом получения его из монохлористой серы. Однако при практическом проведении этой реакции возникают чрезвычайно большие трудности, связанные с сильной хлорирующей способностью двухлористой серы. Продукт получается с большим содержанием хлористого водорода, очень сильно загрязненный полихлоридами иприта и смолистыми веществами.

Здесь, повидимому, конкурируют две реакции, скорость которых неодинакова: реакция между этиленом и двухлористой серой, приводящая к образованию иприта, и хлорирование получающегося продукта. Чтобы по возможности замедлить эту вторую реакцию — хлорирования, во Франции процесс получения иприта по этому способу вели в среде четыреххлористого углерода, растворяя в нем двухлористую серу. Этим путем хлорирование образующегося иприта, по всей вероятности, сильно замедляется.

Разобраться в этой реакции пытались в свое время английские химики Ман и Поп [1].

Эти авторы насыщали этиленом двухлористую серу при температуре + 6° и наблюдали появление красного окрашивания реакционной смеси задолго до конца поглощения теоретически необходимого для этой реакции количества этилена. При перегонке жидкости, получавшейся в результате частичного насыщения этиленом двухлористой серы, им вовсе не удалось выделить дихлордиэтилсульфида. В отогнанной жидкости оказалось небольшое количество SCl_2, много S_2Cl_2 и вещество оранжевого цвета с $t°$ кип. 95—135° при давлении 15 *мм*. В перегонной колбе, кроме этого, оставалась черная смола. Ман и Поп предполагают, что оранжевая жидкость — это промежуточное вещество следующего строения:

$ClCH_2-CH_2\diagdown S\diagup Cl$, которое образуется в начальный момент реакции. Смола представляет собой продукт глубокого хлорирования иприта избытком двухлористой серы.

Основываясь на этих фактах, они допускают, что процесс образования иприта из этилена и двухлористой серы протекает по такой схеме:

1. $SCl_2 + 2CH_2 = CH_2 \longrightarrow S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$

2. $S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} + SCl_2 \rightleftharpoons 2\ ClCH_2-CH_2\diagdown S\diagup Cl$

Образующийся β-хлорэтилхлорсульфид — вещество непрочное и может вновь превращаться в ββ′-дихлордиэтилсульфид.

Избыток двухлористой серы хлорирует иприт, в результате чего образуются полихлориды и хлористый водород. В первой фазе хлорирование протекает следующим образом:

1. $2SCl_2 + S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} \longrightarrow S_2Cl_2 + HCl + S\begin{matrix}CHCl-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$

2. $S_2Cl_2 + S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} \longrightarrow 2S + HCl + S\begin{matrix}CHCl-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$

Хлорирование может итти и дальше вплоть до образования гексахлорпроизводного.

Благодаря взаимодействию появляющейся при этом свободной серы с промежуточным β-хлорэтилхлорсульфидом в конечном продукте появляются также и полисульфиды.

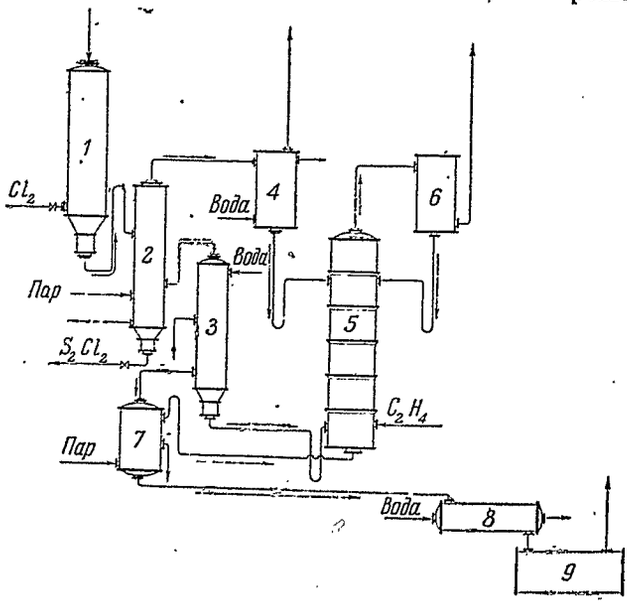
Схема технологического процесса получения иприта по этому способу в том виде, как она была осуществлена во Франции Обществом ронских заводов, описана Паскалем [2]. Она сводится к следующему. Хлорирование серы производится (см. фиг. 43) в аппарате *7*, который представляет собой толстостенный свинцовый цилиндр с диаметром в 0,55 *м* и высотой в 2,75 *м*. Верхняя часть этой колонны расширена в виде воронки, закрытой решеткой, на которую загружается

[1] Mann, Pope, Soc., *121*, 594 (1922).

[2] П. Паскаль, Взрывчатые вещества, пороха, боевые газы, Госхимтехиздат (1932).

кусковая сера. Внутри аппарата находятся свинцовые змеевики, по которым циркулирует холодная вода.

Хлор подается снизу. В верхней части аппарата образуется монохлористая сера, которая стекает вниз и постепенно насыщается идущим навстречу хлором. Отсюда хлориды серы поступают в верхнюю часть сепаратора-смесителя *2*. Он представляет собой также вертикальный цилиндр диаметром 0,45 *м* и высотой 2,20 *м*, имеющий внизу более узкую часть, обогреваемую снаружи паром. Верхняя часть заполняется коксом, лежащим на свинцовой решетке.



Фиг. 43. Схема производства иприта из этилена и двухлористой серы.

1 — аппарат для хлорирования серы, *2* — сепаратор-смеситель, *3* — анализатор, *4* — холодильник, *5* — ипритная колонна, *6* — трубчатый холодильник, *7* — испаритель, *8* — холодильник, *9* — сборник продукта.

Сепаратор-смеситель соединен с анализатором *3*, который представляет собой колонну с коксовой насадкой внизу и холодильником вверху. В анализаторе большая часть паров отогнанного в конце операции четыреххлористого углерода (содержащих некоторое количество паров иприта) конденсируется и подается затем в ипритную колонну.

Не сконденсировавшиеся же пары CCl_4 из анализатора поступают под решетку сепаратора-смесителя, смешиваются здесь с парообразной SCl_2 и через отводную трубу направляются в холодильник *4*, где смесь паров SCl_2 и CCl_4 конденсируется; конденсат стекает в ипритную колонну. Таким образом монохлористая сера с *t*° кип. 137° отделяется от двухлористой серы с *t*° кип. 59° в сепараторе-смесителеи удаляется через спускную трубу, направляясь затем на дохлорирование.

Ипритная колонна *5* представляет собой вертикальный цилиндр высотой 7,5 *м* и диаметром 0,50 *м*, на три четверти заполненный коксом, лежащим на решетке. В нижней части колонны имеются два змеевика, внутри которых циркулирует охлаждающая вода. Верхняя часть снабжена трубчатым холодильником для конденсации увлеченных паров.

Этилен поступает через коксовый фильтр снизу, а избыток его удаляется через верхнюю отводную трубу. В верхнюю часть колонны из сепаратора-смесителя *2* подается смесь двухлористой серы и CCl_4, а из анализатора — отогнанный четыреххлористый углерод, который по мере надобности пополняется добавочным свежим растворителем.

Образующийся в колонне и стекающий вниз раствор иприта направляется для отгонки растворителя в испаритель *7*.

Отходящие пары поступают в анализатор, а жидкость, представляющая собой смесь 85% иприта и 15% CCl_4, пройдя холодильник *8*, направляется в специальный сборник готового продукта *9*.

8. ПОЛУЧЕНИЕ ИПРИТА ПО МЕТОДУ В. МЕЙЕРА

Выше уже указывалось, что так называемый мейеровский иприт получается из этиленхлоргидрина, который при взаимодействии с сульфидом натрия превращается в тиодигликоль. Последний обработкой концентрированной соляной кислотой переводится в ββ′-дихлордиэтилсульфид.

Производственный процесс получения мейеровского иприта распадается таким образом на три последовательные стадии:

1) Получение этиленхлоргидрина — самого важного и основного исходного вещества при работе по этому методу.

2) Получение тиодигликоля.

3) Превращение тиодигликоля в ββ′-дихлордиэтилсульфид.

В такой последовательности мы и будем рассматривать каждую из этих стадий в отдельности.

Этиленхлоргидрин

Физические и химические свойства. Этиленхлоргидрин, или монохлоргидрин этиленгликоля $HOCH_2 — CH_2Cl$, полученный впервые Вюрцем в 1859 г. [1], представляет собой бесцветную подвижную жидкость с довольно приятным, несколько напоминающим этиловый спирт, запахом.

Температура кипения этиленхлоргидрина при 760 *мм* равна 28,6° [2]. При сильном охлаждении он застывает в белую массу с *t*° пл. —67,5°. Удельный вес этиленхлоргидрина $d_4^0 = 1{,}2231$; $d_4^{15} = 1{,}2072$; $d_4^{20} = 1{,}2019$ и $d_4^{30} = 1{,}1918$. Коэфициент кубического расширения этиленхлоргидрина равен 0,00089.

С водой и такими органическими растворителями, как спирт, эфир, ацетон, хлороформ и дихлорэтан, этиленхлоргидрин смешивается во всех отношениях. В углеводородах и четыреххлористом углероде его растворимость значительно меньше.

[1] Würtz, A., *110*, 125 (1859).

[2] Timmermanns, Martin, Journ. chim. phys., *25*, 411 (1928).

С водой этиленхлоргидрин образует постоянно кипящую, так называемую азеотропную смесь, состоящую из 41% этиленхлоргидрина и 59% воды, с $t°$ кип. 97,85° при 760 *мм* [1].

Химические свойства этиленхлоргидрина зависят, главным образом, от присутствия в его молекуле подвижного атома галоида.

Водой и слабыми основаниями этиленхлоргидрин гидролизуется при нагревании с образованием этиленгликоля:

$$HOCH_2 - CH_2Cl + H_2O \rightarrow HCl + HOCH_2 - CH_2OH$$

По данным Гомберга [2], при кипячении водного 26,1%-ного раствора этиленхлоргидрина степень гидролиза во времени выражается следующим образом:

Таблица 90

Время в минутах	Концентрация хлористого вод. (норм.)	Степень гидролиза в %
0	0,0164	0,00
1	0,0452	1,60
2	0,0822	2,43
5	0,1946	6,60
10	0,3330	12,30
16	0,4410	16,30

По мере накопления в растворе соляной кислоты скорость гидролиза уменьшается. При нейтрализации соляной кислоты в слабощелочной среде гидролиз значительно ускоряется.

Омыление этиленхлоргидрина крепкими растворами едких щелочей приводит к образованию окиси этилена [3]:

$$ClCH_2 - CH_2OH \longrightarrow HCl + \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$$

Подобно уже известной реакции образования тиодигликоля, этиленхлоргидрин вступает во взаимодействие с сульфгидратом натрия или калия с образованием β-оксиэтилмеркаптана:

$$1.\ ClCH_2 - CH_2OH + NaSH \rightarrow NaCl + HOCH_2 - CH_2SH$$

С меркаптидами этиленхлоргидрин реагирует с образованием тиоэфиров [4]:

$$RSNa + ClCH_2 - CH_2OH \longrightarrow NaCl + \begin{matrix} HOCH_2 - CH_2 \\ R \end{matrix}\!\!>\!S$$

Реакция этиленхлоргидрина с алкоголятами натрия приводит к образованию эфиров этиленгликоля [5]:

$$RONa + ClCH_2 - CH_2OH \longrightarrow NaCl + \begin{matrix} HOCH_2 - CH_2 \\ R \end{matrix}\!\!>\!O$$

[1] Bancelin, G. Rivat, Bull. (4), *25*, 552 (1919).
[2] Gomberg, Am. Soc., *41*, 1414 (1919).
[3] Würtz, Ann. Chim. phys., *3*, 69, 317 (1863).
[4] Gabriel, B., *24*, 2098 (1891).
[5] Gretchehr, Pittenger, Am. Soc., *46*, 1503 (1924).

В этом случае в качестве побочного продукта получается также окись этилена:

$$ClCH_2 - CH_2OH + RONa \longrightarrow NaCl + ROH + \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$$

Этиленхлоргидрин реагирует с аммиаком и аминами [1]. При взаимодействии с аммиаком получается смесь, состоящая из моноэтаноламина, диэтаноламина и триэтаноламина:

$$ClCH_2 - CH_2OH + NH_3 \rightarrow HCl + HOCH_2 - CH_2 - NH_2$$

$$2ClCH_2 - CH_2OH + NH_3 \longrightarrow 2HCl + \begin{matrix} HOCH_2CH_2 \\ HOCH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$$

$$3ClCH_2 - CH_2OH + NH_3 \longrightarrow 3HCl + \begin{matrix} HOCH_2 - CH_2 \\ HOCH_2 - CH_2 \\ HOCH_2 - CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N$$

С первичными и вторичными аминами этиленхлоргидрин дает соответствующие производные этаноламина:

$$1.\ HOCH_2 - CH_2Cl + RNH_2 \longrightarrow HCl + \begin{matrix} HOCH_2 - CH_2 \\ R \end{matrix}\!\!>\!NH$$

$$2.\ HOCH_2 - CH_2Cl + (R)_2NH \longrightarrow HCl + \begin{matrix} HOCH_2 - CH_2 \\ R \\ R \end{matrix}\!\!>\!N$$

Продукт взаимодействия этиленхлоргидрина с анилином, этаноланилин — $C_6H_5NH - CH_2 - CH_2OH$, является исходным веществом при получении синего индиго по одному из технических способов его получения (способ BASF).

Если этиленхлоргидрин нагревать с концентрированной серной или фосфорной кислотами, то получается дихлордиэтиловый эфир по уравнению:

$$2ClCH_2CH_2OH \longrightarrow H_2O + \begin{matrix} ClCH_2 - CH_2 \\ ClCH_2 - CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$$

Дихлордиэтиловый эфир представляет собой бесцветную жидкость с $t°$ кип. 178°.

В последнее время дихлордиэтиловый эфир приобрел большое значение как растворитель в промышленности, перерабатывающей нефть и продукты ее разгонки. Он используется как селективный растворитель для извлечения более ценных смазочных масел из высших нефтяных погонов.

При действии на этиленхлоргидрин алкилсульфатов или галоидалкилов в присутствии щелочей получаются монозамещенные эфиры этиленгликоля:

$$1.\ 2ClCH_2 - CH_2OH + (C_2H_5)_2SO_4 + 4NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2NaCl + 2H_2O + 2C_2H_5OCH_2 - CH_2OH$$

$$2.\ ClCH_2 - CH_2OH + C_2H_5Br + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaBr + H_2O + C_2H_5OCH_2 - CH_2OH$$

Хлорангидриды минеральных кислот реагируют с этиленхлоргидрином с образованием сложных эфиров [2]. Так, хлористый сульфурил образует с этиленхлоргидрином β-хлорэтиловый эфир хлорсульфоновой кислоты:

$$ClCH_2 - CH_2OH + SO_2\!\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow HCl + \begin{matrix} ClCH_2 - CH_2O \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!SO_2$$

[1] Knorr, B., *30*, 916; *32*, 750.
[2] Steinkopf, Mieg, Herold, B., *53*, 1144 (1920).

Этиленхлоргидрин вступает во взаимодействие с магнийорганическим комплексом Гриньяра по следующей схеме [1]:

1. $RMgBr + ClCH_2 — CH_2OH \rightarrow RH + ClCH_2 — CH_2OMgBr$
2. $RMgBr + ClCH_2 — CH_2OMgBr \rightarrow MgClBr + R — CH_2 — CH_2OMgBr$

После разложения полученного продукта водой получаются соответствующие производные этилового спирта:

$$R — CH_2 — CH_2OMgBr + H_2O \rightarrow R — CH_2 — CH_2OH + MgBr(OH)$$

Получение этиленхлоргидрина. Этиленхлоргидрин можно получить путем замены гидроксильной группы в этиленгликоле на хлор. Такую замену можно произвести, если насыщать этиленгликоль хлористым водородом при повышенной температуре, или при продолжительном нагревании на водяной бане этиленгликоля с монохлористой серой [2]:

1. $HOCH_2 — CH_2OH + HCl \rightarrow H_2O + ClCH_2 — CH_2OH$
2. $2HOCH_2 — CH_2OH + 2S_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + 3S + 2HCl + 2ClCH_2 — CH_2OH$

Можно также получать очень чистый этиленхлоргидрин, с теоретическим выходом, путем взаимодействия окиси этилена с хлористым водородом:

$$\begin{matrix} CH_2 — CH_2 \\ \diagdown\ O\ \diagup \end{matrix} + HCl \longrightarrow HOCH_2 — CH_2Cl$$

Основным методом промышленного получения этиленхлоргидрина является открытая еще в 1863 г. Кариусом [3] реакция присоединения хлорноватистой кислоты к этилену:

$$CH_2 = CH_2 + HOCl \rightarrow ClCH_2 — CH_2OH$$

Хлорноватистая кислота — соединение непрочное и в свободном виде не существует. Она может быть получена в виде водных растворов. Для этого можно пропускать хлор при низких температурах в воду или же подвергать перегонке подкисленные растворы гипохлоритов.

В водных растворах, особенно на свету, хлорноватистая кислота разлагается с выделением кислорода:

$$HClO \rightarrow HCl + O\ ,$$

Этот распад, однако, протекает с заметной скоростью лишь в концентрированных растворах, главным образом в присутствии свободных кислот и катализаторов.

Выделение хлорноватистой кислоты разложением гипохлоритов слабыми кислотами, например, угольной кислотой, было использовано в некоторых методах получения этиленхлоргидрина. По одному из этих методов, запатентованному в США [4], готовили 5%-ный раствор гипохлорита натрия в воде и в него одновременно пропускали необходимые количества этилена и углекислого газа. Реакционную смесь надо все время охлаждать, а углекислый газ подавать с такой скоростью, чтобы в растворе постоянно было лишь небольшое количество хлорноватистой кислоты.

[1] Grignard, C. r., *141*, 44 (1905).
[2] Carius, A., *124*, 257 (1862).
[3] Carius, A., *126*, 196 (1863).
[4] E. V. du Pont de Nemours Co, амер. пат. 1594608.

Реакция протекает по следующему уравнению:

$$2CH_2=CH_2 + 2NaOCl + CO_2 + H_2O \rightarrow 2ClCH_2 — CH_2OH + Na_2CO_3$$

В этом процессе часть хлорноватистой кислоты теряется вследствие разложения, которое происходит под влиянием угольной кислоты. Во избежание этого было предложено выделять хлорноватистую кислоту из растворов гипохлорита натрия при помощи хлора [1].

Сущность этого процесса заключается в том, что хлор в водной среде гидролизуется с образованием соляной и хлорноватистой кислот. Соляная кислота сейчас же разлагает находящийся в растворе гипохлорит, давая новые количества хлорноватистой кислоты:

1. $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$
2. $NaOCl + HCl \rightarrow NaCl + HClO$

Таким образом суммарное уравнение реакции образования этиленхлоргидрина будет следующее:

$$2CH_2=CH_2 + NaOCl + Cl_2 + H_2O \rightarrow NaCl + 2HOCH_2 — CH_2Cl$$

Практически по этому методу процесс получения этиленхлоргидрина проводится таким образом. 5 или 10 процентный раствор гипохлорита натрия в воде, полученный насыщением водного раствора едкого натра газообразным хлором, помещают в керамиковый сосуд и при температуре от 0° до 10° в него пропускают газообразный хлор с таким расчетом, чтобы большая часть гипохлорита превратилась в хлорноватистую кислоту. Раствор охлаждают и направляют в реактор, куда подается этилен.

Затем реакционную смесь, состоящую из этиленхлоргидрина, поваренной соли, некоторого количества свободной хлорноватистой кислоты и гипохлорита натрия, переводят во второй реактор, куда пропускают хлор для разложения оставшегося гипохлорита натрия, и насыщают этиленом. При таком способе ведения процесса удается избежать значительного разложения хлорноватистой кислоты, которое особенно заметно в кислой среде.

По окончании реакции раствор обрабатывают бисульфитом натрия для разрушения частично образующейся хлорноватой кислоты:

$$3HClO \rightarrow 2HCl + HClO_3$$

и оставшейся в небольшом количестве хлорноватистой кислоты. После этого реакционную смесь нейтрализуют углекислым кальцием и перегоняют.

В Германии во время империалистической войны необходимые для реакции водные растворы хлорноватистой кислоты готовили из хлорной извести [2].

Для получения этиленхлоргидрина взвешенную в воде хлорную известь попеременно насыщали углекислым газом и этиленом. Получавшийся при этом слабый раствор этиленхлоргидрина в дальнейшем концентрировался путем перегонки.

Эти способы, однако, слишком громоздки.

Практически для получения этиленхлоргидрина оказалось целесообразным использовать водные растворы хлора.

Такой способ получения этиленхлоргидрина из этилена, хлора и воды был разработан американским химиком Гомбергом [3]; реакция, лежащая в основе этого способа, изображается следующим уравнением:

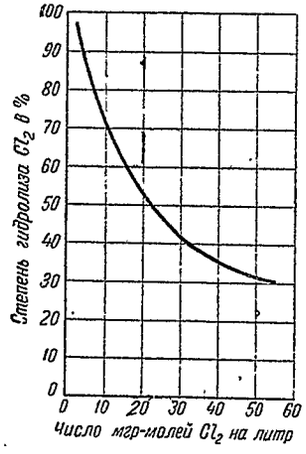
$$CH_2=CH_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + ClCH_2 — CH_2OH$$

Для того чтобы уяснить себе наивыгоднейшие условия, при которых протекает данная реакция, необходимо иметь в виду, что гидролиз хлора водой $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$ есть процесс обрати-

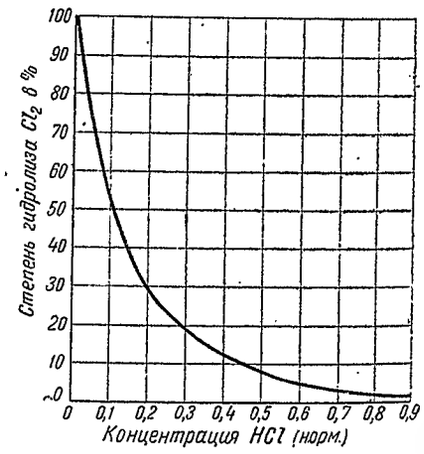
[1] Curne, Young, амер. пат. 1456916, 1456459.
[2] Norris, Journ. Ind. Eng. Chem., *11*, 817 (1919).
[3] Gomberg, Am. Soc., *47*, 1414 (1919).

мый, состояние равновесия которого зависит в первую очередь от концентрации участвующих в реакции веществ и от температуры.

Более детальное изучение этой реакции [1] показало, что по мере уменьшения концентрации хлора в воде степень его гидролиза увеличивается. Это означает, что в разбавленном растворе большая часть хлора превращается в соляную и хлорноватистую кислоты и лишь меньшая его часть остается в растворе неизмененной. В более концентрированных растворах это соотношение изменяется в противоположную сторону.



Фиг. 44. Зависимость степени гидролиза хлора от начальной концентрации его в воде.



Фиг. 45. Зависимость степени гидролиза хлора от концентрации соляной кислоты.

Равновесный характер реакции гидролиза хлора указывает также на то значение, которое имеет в этом процессе соляная кислота; с увеличением ее концентрации степень гидролиза хлора должна уменьшаться. Этот вывод подтверждается на практике. Так, если в чистой воде при определенном ее объеме гидролизуется 95—98% хлора, то в таком же объеме нормальной соляной кислоты лишь 1,8% хлора превращается в хлорноватистую кислоту и HCl. Зависимость степени гидролиза хлора от начальной концентрации его в воде и от концентрации соляной кислоты в растворе показана на диаграммах (см. фиг. 44 и 45).

Влияние температуры сказывается в том смысле, что с ее повышением степень гидролиза хлора увеличивается.

Таким образом при растворении хлора в воде в том или ином соотношении в растворе одновременно будут присутствовать хлор, соляная кислота и хлорноватистая кислота. При насыщении подобных растворов этиленом последний может реагировать с хлором, образуя дихлорэтан, и с хлорноватистой кислотой, давая этиленхлоргидрин:

1. $CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl$
2. $CH_2{=}CH_2 + HOCl \rightarrow HOCH_2 - CH_2Cl$

[1] Яковкин, Ztschr. phys. Chem., *29*, 625 (1899).

Совершенно очевидно, что из двух конкурирующих между собой реакций образования этиленхлоргидрина, с одной стороны, и дихлорэтана — с другой, та из них будет преобладать, скорость которой окажется наибольшей.

Скорость реакции образования этиленхлоргидрина зависит от концентрации этилена в водной фазе, а так как растворимость этилена в воде очень мала, то необходимо всеми возможными способами улучшить условия поглощения этилена водой, например, применяя энергичное перемешивание.

Скорость образования этиленхлоргидрина можно увеличить добавкой некоторых катализаторов.

Опыты Фрама [1], исследовавшего влияние солей меди, никеля, кобальта и железа, показали, что наибольшей каталитической способностью обладают небольшие количества солей меди.

Основываясь на том, что именно эти соли катализируют распад хлорноватистой кислоты на кислород и соляную кислоту, Фрам считает, что в данном случае хлорноватистая кислота не просто присоединяется к этилену, а, распадаясь на HCl и активный кислород, предварительно окисляет этилен до окиси этилена. Окись этилена чрезвычайно быстро реагирует в дальнейшем с имеющейся в растворе соляной кислотой, давая этиленхлоргидрин:

1. $HClO \longrightarrow HCl + O$
2. $CH_2{=}CH_2 + O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown\, O \,\diagup \end{matrix}$
3. $\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown\, O \,\diagup \end{matrix} + HCl \longrightarrow ClCH_2{-}CH_2OH$

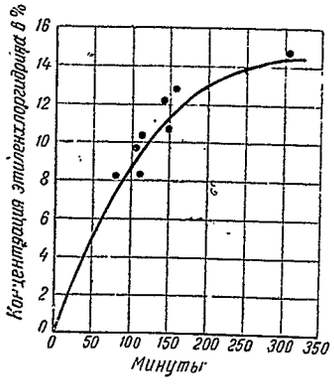
По исследованию Фрама, в присутствии 0,1% $CuCl_2$ получают 5%-ный раствор этиленхлоргидрина с выходом в 86%, считая на затраченный этилен, в течение 2 час.; в отсутствии катализатора на это требуется 9 час.

Помимо указанных факторов для процесса образования этиленхлоргидрина большое значение имеет и то состояние равновесия реакции между хлором и водой, которое устанавливается в каждый момент реакции. В самом деле, если воду одновременно насыщать хлором и этиленом, то вследствие присоединения к этилену хлорноватистой кислоты образуются в эквимолекулярных количествах этиленхлоргидрин и соляная кислота, которые при непрерывном процессе будут постепенно накапливаться в водном растворе. По мере же увеличения концентрации соляной кислоты степень гидролиза хлора, как известно, уменьшается. Иначе говоря, в реакционной смеси будет оставаться относительно все больше и больше растворенного хлора, в то время как концентрация хлорноватистой кислоты будет падать. Это должно привести к тому, что количество образующегося этиленхлоргидрина будет уменьшаться, а количество образующегося дихлорэтана — возрастать.

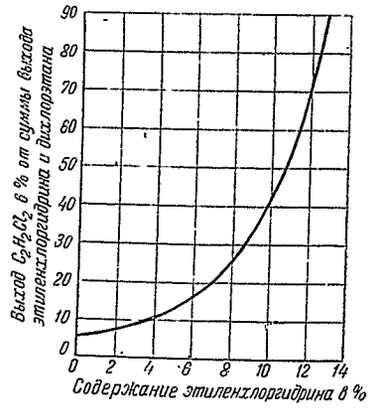
[1] E. Frahm, Rec. Trav. chim., *50*, 10 (1931).

Действительно, еще Гомберг обнаружил, что в начале процесса получается исключительно этиленхлоргидрин. В дальнейшем по мере увеличения содержания соляной кислоты в растворе, количество образующегося дихлорэтана все время возрастает, пока, наконец, образование этиленхлоргидрина не прекратится вовсе (см. фиг. 46 и 47).

Тропш и Касслер [1] в своем обстоятельном исследовании об условиях образования этиленхлоргидрина нашли, что до того момента, пока концентрация его в растворе не достигнет 9—10%, реакция образования этиленхлоргидрина протекает с хорошим выходом и количество полученного этиленхлоргидрина прямо пропорционально времени.



Фиг. 46. Кривая повышения концентрации этиленхлоргидрина в растворе в зависимости от времени.



Фиг. 47. Кривая повышения выхода дихлорэтана в зависимости от накопления в растворе этиленхлоргидрина.

При достижении концентрации этиленхлоргидрина 7% уже 20% поступающего этилена идет на образование дихлорэтана. Средний выход дихлорэтана за все время процесса равен 11%. Когда концентрация этиленхлоргидрина достигнет 10%, на образование дихлорэтана тратится 45% этилена. При 13,5% концентрации этиленхлоргидрина в растворе весь почти этилен идет на образование дихлорэтана.

Тропш и Касслер показали, что если с самого начала к воде добавить 8,3% соляной кислоты, то выход этиленхлоргидрина будет относиться к выходу дихлорэтана, как 0,61 : 1, тогда как без добавления соляной кислоты это отношение равно 9,5 : 1.

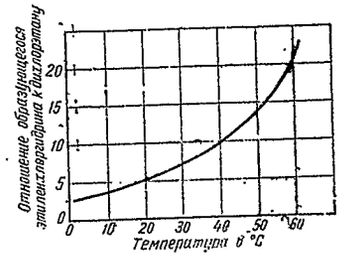
Чтобы направить гидролиз хлора в сторону большего образования хлорноватистой кислоты, было предложено уводить из сферы реакции образующуюся соляную кислоту путем ее нейтрализации едким натром, бикарбонатом или карбонатом натрия, известью или мелом. Оказалось, однако, что образующиеся в этом случае соли оказывают еще более вредное влияние, нежели сама соляная кислота.

[1] Tropsch, Kassler, Mitteilungen des Kohlenforsch. Instituts, Prag. H. 1, 16—42 (1931).

Было установлено, что в 8%-ном растворе NaCl, эквивалентном 5%-ной соляной кислоте, отношение получающегося этиленхлоргидрина к дихлорэтану равно 0,79 : 1.

Кроме того, накопление в растворе этиленхлоргидрина также оказывает вредное влияние, направляя реакцию в сторону побочного образования дихлорэтана.

Были сделаны попытки обезвредить влияние этиленхлоргидрина путем добавления к воде различных не смешивающихся с ней растворителей, например, дихлорэтана, четыреххлористого углерода и т. д. При этом имелось в виду, что эти растворители будут уводить этиленхлоргидрин из водной среды. При экспериментальной проверке эти предположения не оправдались.



Фиг. 48. Кривая повышения выхода этиленхлоргидрина в зависимости от температуры.

Как показали Тропш и Касслер, прибавление дихлорэтана даже в незначительном количестве приводит к совершенно противоположным результатам, а именно выход дихлорэтана значительно повышается. Это можно объяснить, повидимому, тем, что дихлорэтан хорошо растворяет и этилен и хлор, способствуя тем самым их взаимодействию.

Таким образом изучение условий образования этиленхлоргидрина приводит к тому, что процесс выгоднее всего вести лишь до определенного предела, не допуская слишком большого накопления соляной кислоты и этиленхлоргидрина в реакционной смеси. Практически уже при концентрации в 12—13% весь этилен будет давать уже почти исключительно дихлорэтан. По опытным данным оказалось более целесообразным проводить периодический процесс, применяя вначале чистую воду; концентрация соляной кислоты ниже 2% не оказывает почти никакого влияния на выход этиленхлоргидрина.

Необходимо отметить, что, по наблюдениям Тропша и Касслера, при получении этиленхлоргидрина образуется побочно дихлорэтана тем меньше, чем больший применяется избыток этилена. Наименьшее количество дихлорэтана получается при отношении этилена к хлору, как 8 :1; но и в этих условиях не удается получать растворы с содержанием этиленхлоргидрина выше 17—20%.

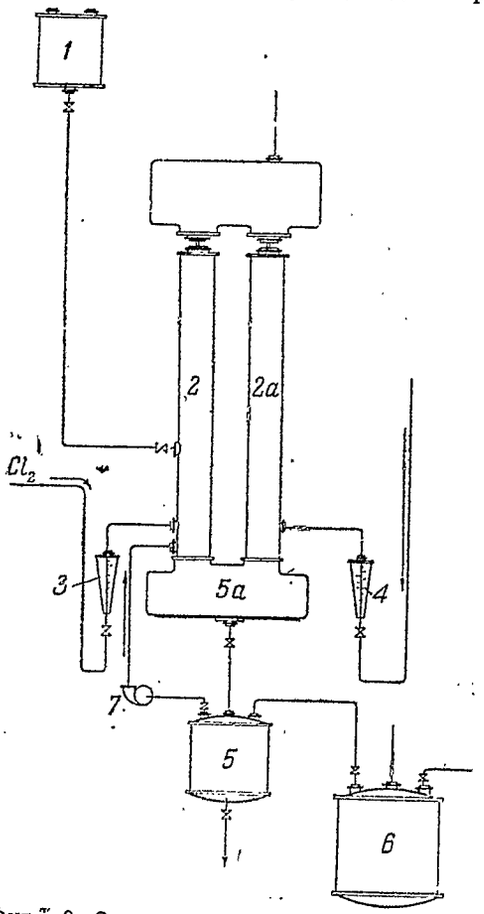
Те же авторы нашли, что в пределах от 4 до 30° температура не оказывает большого влияния на выход дихлорэтана (см. фиг. 48). Начиная с 30°, повышение температуры вызывает относительное уменьшение количества образующегося дихлорэтана и увеличение количества этиленхлоргидрина.

Технологический процесс получения этиленхлоргидрина

Технический метод получения этиленхлоргидрина состоит из двух стадий: 1) получения разбавленных кислых водных растворов этиленхлоргидрина, 2) концентрации этих растворов с выделением этиленхлоргидрина в виде 30—40%-ных растворов.

Первая стадия протекает в установке для непрерывного получения этиленхлоргидрина [1].

Из напорного бака *1* с постоянным уровнем вода течет по трубе в промывную колонну *2*, где встречает ток хлора. Хлор подается по трубе через ротаметр *3* с такой скоростью, чтобы его количество в водном растворе было всегда одинаково, например, 1 *г* в литре.



Фиг. 9. Схема установки для непрерывного получения этиленхлоргидрина.

1—напорный бак для воды, *2*—промывная колонна, *2а*—промывная колонна, *3*—ротаметр, *4*—ротаметр для этилена, *5*—резервуар, *5а*—приемник, *6*—сборник для готового продукта, *7*—насос.

Полученный раствор, содержащий хлорноватистую кислоту, поднимаясь, попадает во вторую промывную колонну *2а*, в которую через ротаметр *4* по трубе нагнетается этилен с такой скоростью, чтобы происходило полное поглощение его имеющеюся в растворе хлорноватистой кислотой.

Раствор образующегося этиленхлоргидрина спускается из второй колонны в приемник *5а*, откуда по трубам направляется в резервуар *5* и при помощи насоса *7* вновь возвращается в аппарат. Такой раствор этиленхлоргидрина концентрации 8—10% непрерывно циркулирует в установке. Концентрация этиленхлоргидрина в этих пределах поддерживается тем, что часть раствора непрерывно выпускается через трубу из резервуара в сборник для готового продукта *6*, а соответствующее количество свежей воды подается в промывную колонну.

Тяжелые, нерастворимые в воде продукты (дихлорэтан) удаляются из резервуара через нижнюю трубу и кран.

Аппарат сконструирован таким образом, что хлор и этилен в газообразном состоянии не соприкасаются друг с другом. Трубопроводы имеют назначение отводить обратно в промывную колонну газ, могущий выделиться в приемниках.

[1] Long, Wilson, Wheeler, амер. пат. 265259 (1925); Chem. Apparat., *19*, 225 (1927).

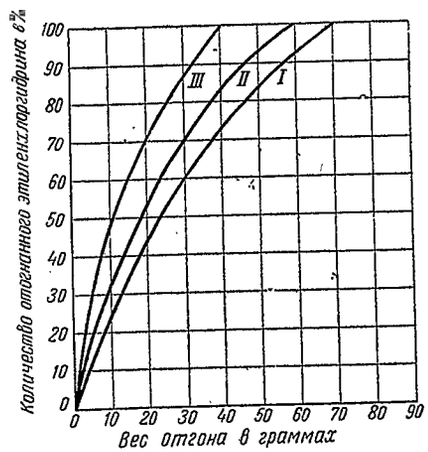
Поглощение этилена производится под давлением в 6 *ат*, поглощение же хлора—при атмосферном давлении или ниже.

Концентрирование водных растворов этиленхлоргидрина

В результате только что описанного процесса получаются очень слабые водные растворы этиленхлоргидрина, не больше 6—12% .

Такие разбавленные растворы мало пригодны для практических нужд и должны быть подвергнуты концентрированию. Этиленхлоргидрин, как известно, образует с водой постоянно кипящую смесь с $t°$ кип. 97,85° и $d_4^{15} = 1{,}094$, состоящую из 41% этиленхлоргидрина и 59% воды [1]. Поэтому этиленхлоргидрин из слабых водных растворов путем обычной перегонки отделен от воды быть не может, несмотря на разницу в температурах кипения.

При перегонке подобных растворов сначала отгоняется более низкокипящая азеотропная смесь, с которой переходит почти весь имеющийся в растворе этиленхлоргидрин, затем отгоняется чистая вода. Однако заметить переход от азеотропной смеси к воде ввиду их близкой точки кипения невозможно. На практике концентрация этиленхлоргидрина в отгоняемой жидкости все время уменьшается, а температура перегонки не поднимается выше 100°.



Фиг. 50. Кривые разгонки 10% водного раствора этиленхлоргидрина.

I—разгонка без добавок, *II*—разгонка с добавкой эквивалентного количества $CaCl_2$, *III*—разгонка, раствора насыщенного $CaCl_2$.

Благоприятное влияние на ход перегонки водных растворов этиленхлоргидрина оказывают добавки к раствору хлористого натрия и особенно хлористого кальция [2]. Так, если при перегонке 10%-ного раствора этиленхлоргидрина без добавок с первой третью отгона отходит 63% этиленхлоргидрина, то при добавлении к раствору 10% хлористого кальция с этим же количеством отгона отходит уже 75%, а при насыщении раствора хлористым кальцием—95% имеющегося в растворе этиленхлоргидрина (фиг. 50). Этим путем можно получать 30%-ный раствор этиленхлоргидрина. При перегонке кислых растворов этиленхлоргидрина соляная кислота обычно удерживается в растворе почти до конца перегонки, так как в системе $HCl — H_2O$ существует азеотропная смесь с максимальной точкой кипения.

Если перегонять насыщенные хлористым кальцием концентрированные растворы этиленхлоргидрина (40%), то сначала отходят погоны более концентрированные, нежели азеотропная смесь. Таким путем, применяя повторные перегонки насыщенных хлористым каль-

[1] Bancelin, Rivat, Bull., *25*, 552 (1919).
[2] Gomberg, Am. Soc., *41*, 1414 (1919).

цием растворов, можно получать смеси с содержанием 60—65% этиленхлоргидрина.

Можно выделять этиленхлоргидрин из его водных растворов методом высаливания и экстрагирования, т. е. прибавлением различных растворимых в воде солей. Как показал Гомберг, лучше всего в данном случае применять сернокислые соли при несколько повышенной температуре. Так, если концентрированный раствор этиленхлоргидрина при 37° насытить сернокислым натрием, то всплывает маслянистый слой, содержащий 60—65% этиленхлоргидрина. При перегонке подобного концентрированного раствора этиленхлоргидрина сначала отгоняется азеотропная смесь, затем, когда вся вода отойдет, будет перегоняться чистый этиленхлоргидрин.

Для того чтобы отделить этиленхлоргидрин от воды, можно его экстрагировать при помощи не смешивающихся с водой органических растворителей, растворяющих лучше, чем вода, этиленхлоргидрин [1]. Из предложенных для этой цели растворителей — эфир, хлороформ и дихлорэтан — наиболее удобным, повидимому, является дихлорэтан [2].

Растворы этиленхлоргидрина могут быть также сконцентрированы перегонкой в присутствии жидкостей, дающих с водой азеотропные смеси с температурой кипения более низкой, нежели азеотропная смесь этиленхлоргидрина с водой. Наиболее удобной жидкостью для этого тоже оказался дихлорэтан [3].

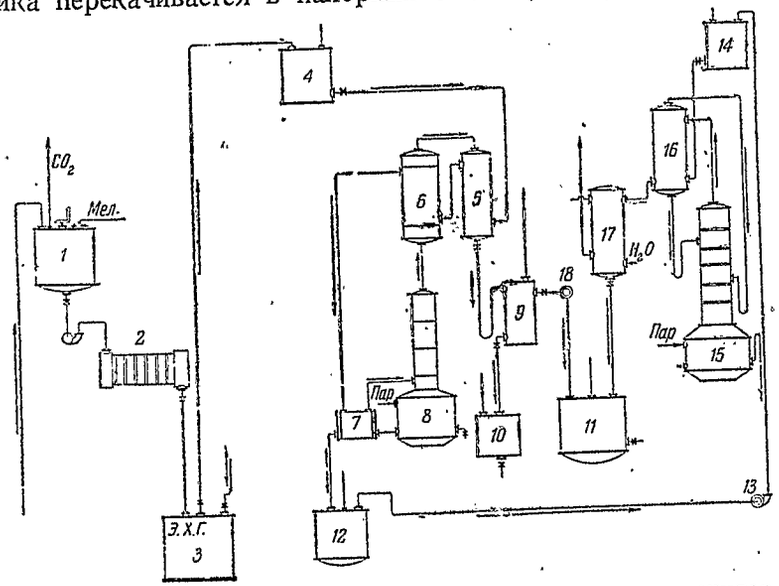
Процесс концентрирования слабых водных растворов этиленхлоргидрина состоит из следующих двух операций: 1) разделения этиленхлоргидрина и дихлорэтана и 2) ректификации этиленхлоргидрина.

Сырой этиленхлоргидрин подается (см. фиг. 51) в нейтрализатор *1*, который предварительно загружается мелом. Для полноты реакции смесь должна непрерывно перемешиваться. Затем нейтрализованный раствор этиленхлоргидрина со взвешенным в нем избытком мела подается насосом на фильтр-пресс *2*, где освобождается от мела и попадает в сборник *3*. После этого нейтральный раствор этиленхлоргидрина из сборника подается в напорный бак *4* и направляется в холодильник *5* и дефлегматор *6*, где этот раствор используется в качестве охлаждающей жидкости.

Затем сырой раствор этиленхлоргидрина через теплообменник *7* поступает в кипятильник *8*, который обогревается водяным паром. Из кипятильника пары, состоящие главным образом из дихлорэтана и частично этиленхлоргидрина, отводятся в дефлегматор *6* и дальше в холодильник *5*. Увлеченные с дихлорэтаном пары этиленхлоргидрина в дефлегматоре частично конденсируются и стекают обратно в кипятильник. В холодильник вместе с парами дихлорэтана поступают также пары воды и этиленхлоргидрина (около 25%), где происходит конденсация.

Конденсат — водный раствор этиленхлоргидрина и дихлорэтан — из холодильника поступает в сепаратор *9*, где дихлорэтан оседает вниз и стекает в сборник *10*. Верхний слой — водный раствор этиленхлоргидрина — собирается в общий сборник готового продукта *11*. Горячий, освобожденный от дихлорэтана раствор этиленхлоргидрина после использования его тепла в теплообменнике стекает из кипятильника в промежуточный сборник *12*.

Последняя операция — это ректификация водного раствора этиленхлоргидрина, которая осуществляется следующим образом. Охлажденный раствор этиленхлоргидрина насосом из промежуточного сборника перекачивается в напорный бак *14*, откуда он поступает



Фиг. 51. Схема процесса укрепления водных растворов этиленхлоргидрина.

1—нейтрализатор, *2*—фильтр-пресс, *3*—сборник, *4*—напорный бак для этиленхлоргидрина, *5*—холодильник, *6*—дефлегматор, *7*—теплообменник, *8*—кипятильник, *9*—сепаратор, *10*—сборник для дихлорэтана, *11*—сборник готового продукта, *12*—промежуточный сборник, *13*—насос, *14*—напорный бак, *15*—ректификационная колонна, *16*—дефлегматор, *17*—холодильник, *18*—смотровой фонарь.

на питательную тарелку ректификационной колонны *15*. Предварительно этиленхлоргидрин по пути используется в качестве охлаждающей жидкости в дефлегматоре *16*.

Ректификационная колонна состоит из нескольких царг и в нижней части обогревается паром.

Отходящие с верхней тарелки пары отводятся в дефлегматор, где часть из них конденсируется и в виде флегмы возвращается в колонну. Не успевшая сконденсироваться часть паров азеотропной смеси воды и этиленхлоргидрина поступает в холодильник *17* и дальше в жидком виде в сборник готового продукта *11*. Из нижней части колонны непрерывно стекает остающаяся в результате перегонки вода с растворенным в ней хлористым кальцием [1].

[1] Irvine, Haworth, амер. пат. 1496675 (1924).
[2] Западинский, Журн. хим. пром., *5*, 1426 (1928).
[3] Ernst Kaufler, герм. пат. 486492 (1929).

[1] Способ быстрого непрерывного производственного контроля этиленхлоргидрина описан Д. Коллером в статье «Экспресс-метод контроля производства хлоргидрина» в журн. «Пром. орган. химии», т. IV, № 15—16, стр. 191 (1937).

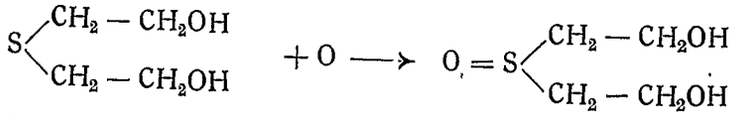
Тиодигликоль

Следующей стадией при производстве иприта по методу В. Мейера является получение ββ′-диоксидиэтилсульфида, или тиодигликоля.

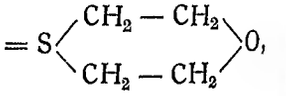
Физические и химические свойства. По своим физическим свойствам тиодигликоль представляет собой густой сироп, перегоняющийся лишь при очень сильном разрежении. Температура его кипения равна 130° при 2 *мм* и 104° при 0,005 *мм*. Тиодигликоль способен сильно переохлаждаться. При —16° он начинает кристаллизоваться. Твердый продукт плавится при температуре, равной — 11, 1° [1]. Удельный вес тиодигликоля $d_4^{20} = 1{,}821$, $n_4^{20} = 1{,}52031$. С водой тиодигликоль смешивается во всех отношениях. Он хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, спирте и уксусноэтиловом эфире. Тиодигликоль плохо растворим в четыреххлористом углероде, эфире и бензоле.

Химические свойства тиодигликоля обусловлены присутствием в нем атома серы и гидроксильной группы, типичные реакции которых характерны и для данного соединения.

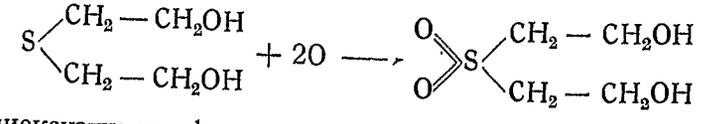
Как сульфид тиодигликоль может быть окислен в водно-ацетоновом растворе перекисью водорода или гидроперекисью бензоила до ββ′-диоксидиэтилсульфоксида:



ββ′-диоксидиэтилсульфоксид представляет собой бесцветные, растворимые в воде и спирте и нерастворимые в эфире кристаллы с $t°$ пл. 111°. Это соединение при нагревании со щелочью отщепляет молекулу воды и превращается в 1,4-тиоксаноксид

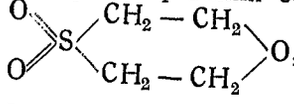


твердое вещество с $t°$ пл. 25° и $t°$ кип. 157° при 15 *мм*. Гидроперекисью бензоила тиодигликоль окисляется до сульфона:



ββ′-диоксиэтилсульфон представляет собой белое кристаллическое вещество с $t°$ пл. 57—58°. Он растворяется в воде и спирте и мало растворим в хлороформе и CCl_4.

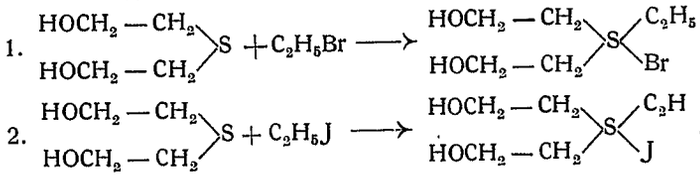
При нагревании со щелочью он превращается в тиоксансульфон



твердое вещество с $t°$ пл. 129°.

[1] Gomberg, Am. Soc., *41*, 1414 (1919); Ettel, Kohlik, Coll. Trav. chim. Tchecoslov., *3*, 585 (1931); C., I, 1513 (1932).

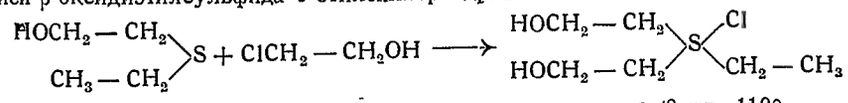
Известны и описаны также сульфониевые производные тиодигликоля [1]. В большинстве случаев они образуются, если нагревать тиодигликоль с галоидными алкилами. Таким путем получены продукты присоединения бромистого и иодистого этила к тиодигликолю:



ββ′-диокситриэтилсульфоний-бромид —твердое вещество, кристаллизующееся в виде игл с $t°$ пл. 85°.

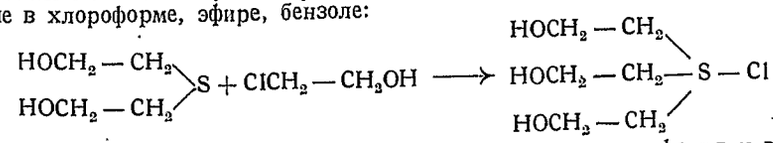
Соответствующий иодид представляет собой густой сироп.

ββ′-диокситриэтилсульфоний-хлорид практически удобнее получать конденсацией β-оксидиэтилсульфида с этиленхлоргидрином:

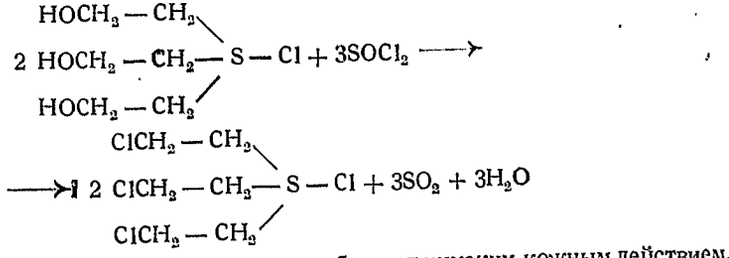


Это вещество представляет собой гигроскопические иглы с $t°$ пл. 119°.

Этиленгалоидгидрины также образуют с тиодигликолем продукты присоединения сульфониевого типа. Так, при нагревании тиодигликоля с этиленхлоргидрином можно получить ββ′β″-триокситриэтилсульфоний-хлорид — игольчатые кристаллы с $t°$ пл. 127°, легко растворимые в воде и соляной кислоте, нерастворимые в хлороформе, эфире, бензоле:

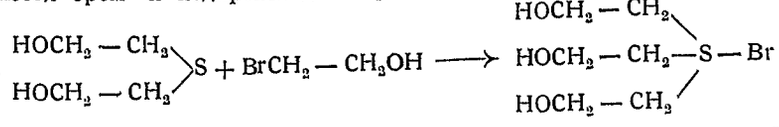


Это соединение является солянокислой солью триоксиэтилсульфония и в водной среде сильно диссоциировано. Если ββ′β″-триоксиэтилсульфоний-хлорид прибавлять постепенно к тионилхлориду, то образуется ββ′β″-трихлорэтилсульфоний-хлорид, который представляет собой весьма гигроскопические, шелковистые игольчатые кристаллы, разлагающиеся при температуре выше 100°:



Это вещество в противоположность ириту не обладает никаким кожным действием, повидимому, вследствие перехода двухвалентной серы в четырехвалентную.

При нагревании тиодигликоля с этиленбромгидрином или этиленподгидрином получаются бром- и подпроизводное триоксиэтилсульфония:



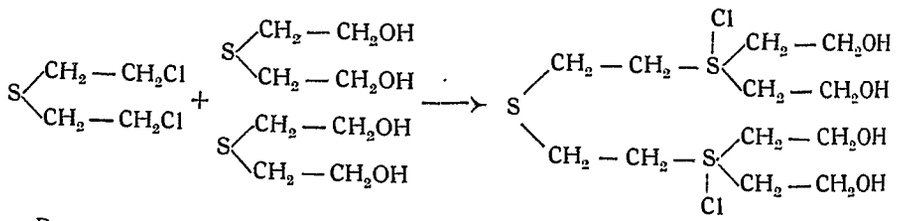
[1] Ettel, Kohlik, Coll. Trav. chim. Tchecoslov., *3*, 585 (1931); C., I, 1513 (1932).

$$2.\ \begin{matrix} HOCH_2-CH_2 \\ HOCH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>S + JCH_2-CH_2OH \longrightarrow \begin{matrix} HOCH_2-CH_2 \\ HOCH_2-CH_2 \\ HOCH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>S-J$$

ββ′β″-триокситриэтилсульфоний-бромид — кристаллы с $t°$ пл. 114°. Соответствующий иодид — кристаллы, разлагающиеся при 65°.

К тиодигликолю присоединяется также иприт с образованием соединения сульфониевого типа по следующей схеме [1] (ср. гидролиз иприта малым количеством воды):

$$S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2Cl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} + \begin{matrix} S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2OH \\ CH_2-CH_2OH \end{matrix} \\ S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2OH \\ CH_2-CH_2OH \end{matrix} \end{matrix} \longrightarrow S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{S}}\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2OH \\ CH_2-CH_2OH \end{matrix} \\ CH_2-CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{S}}\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2OH \\ CH_2-CH_2OH \end{matrix} \end{matrix}$$



Реакция протекает даже на холоду, быстрее—при нагревании до 65—75°. Продукт присоединения иприта к тиодигликолю представляет собой бесцветные кристаллы с $t°$ пл. 101,5—103°. Это вещество не растворяется в большинстве органических растворителей, легко растворяется в холодной воде; в водном растворе диссоциировано.

При нагревании с концентрированной соляной кислотой оно превращается в ββ′-дихлордиэтилсульфид.

Благодаря присутствию гидроксильной группы тиодигликоль дает целый ряд простых и сложных эфиров, причем исходным веществом для проведения подобных реакций обычно служит ββ′-дихлордиэтилсульфид.

Простые эфиры тиодигликоля, неполный и полный, получаются путем нагревания иприта с соответствующим спиртом в присутствии окиси цинка по уравнению [2]:

$$1.\ S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2Cl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} + ZnO + ROH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} RO-CH_2-CH_2 \\ HO-CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>S + ZnCl_2$$

$$2.\ S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2Cl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} + ZnO + 2ROH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} RO-CH_2-CH_2 \\ RO-CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>S + ZnCl_2 + H_2O$$

Метокси-β-оксидиэтилсульфид $S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2OH \\ CH_2-CH_2OCH_3 \end{matrix}$ представляет собой жидкость с $t°$ кип. 230—236°.

[1] Davies, Oxford, Soc., 224 (1931).
[2] Журн. РХО, *61*, 2345 (1929).

Диметоксидиэтилсульфид $S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2OCH_3 \\ CH_2-CH_2OCH_3 \end{matrix}$ представляет собой жидкость с $t°$ кип. 201—203,5°.

Диметоксидиэтилсульфоксид $O=S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2-OCH_3 \\ CH_2-CH_2-OCH_3 \end{matrix}$ получается путем обработки ββ′-дихлордиэтилсульфоксида метилатом натрия. Он представляет собой твердое вещество с $t°$ пл. 39,5—40°. Температура его кипения 162—164° при 14 *мм*.

Диметоксидиэтилсульфон $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix} CH_2CH_2OCH_3 \\ CH_2CH_2OCH_3 \end{matrix}$ — вещество с $t°$ пл. 35° и $t°$ кип. 170—171° при 17 *мм*.

Этокси-β-оксидиэтилсульфид $\begin{matrix} C_2H_5OCH_2-CH_2 \\ HOCH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>S$—жидкость с $t°$ кип. 238—246°.

Диэтоксидиэтилсульфид $\begin{matrix} C_2H_5OCH_2-CH_2 \\ C_2H_5OCH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>S$ — жидкость с $t°$ кип. 225°.

Сложные эфиры тиодигликоля и органических кислот обычно получаются путем нагревания щелочных солей соответствующих кислот с ββ′-дихлордиэтилсульфидом по схеме [1]:

$$S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2Cl \\ CH_2-CH_2Cl \end{matrix} + 2R-COONa \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2NaCl + S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2OCO-R \\ CH_2-CH_2OCO-R \end{matrix}$$

Способы получения. Прежде всего тиодигликоль можно получить путем взаимодействия сернистого натрия или калия с этиленхлоргидрином в водной или спиртовой среде по уравнению [2]:

$$2HOCH_2-CH_2Cl + Na_2S \longrightarrow 2NaCl + S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2OH \\ CH_2-CH_2OH \end{matrix}$$

Эта общая для получения тиоэфиров реакция, применявшаяся, как известно, во время прошлой войны в Германии, используется, повидимому, и в настоящее время для изготовления тиодигликоля в заводских условиях. Ее неудобство — это необходимость выделять из водного раствора тиодигликоля образующуюся поваренную соль.

Тиодигликоль легко образуется также действием этиленхлоргидрина на β-оксиэтилмеркаптид натрия по схеме:

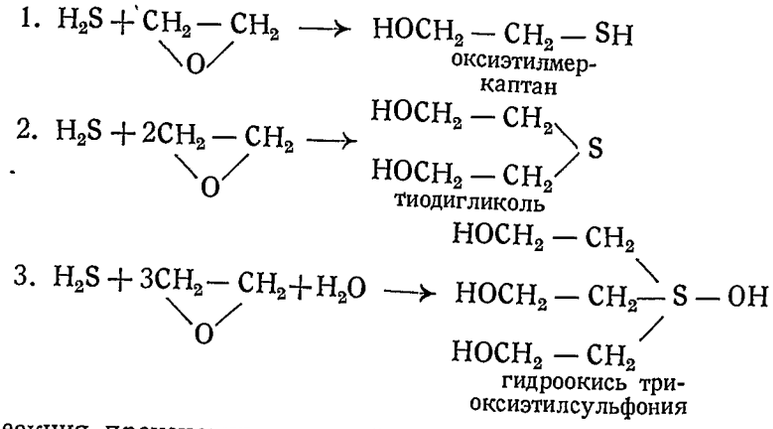
$$HOCH_2-CH_2-SNa + ClCH_2-CH_2OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NaCl + S\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2OH \\ CH_2-CH_2OH \end{matrix}$$

[1] Helfrich, Reid, Am. Soc., *42*, 1208 (1920).
[2] V. Meyer, B., *19*, 3259 (1886).

Эта реакция обычно применяется для получения тиоэфиров со смешанными радикалами и в данном случае имеет лишь теоретическое значение.

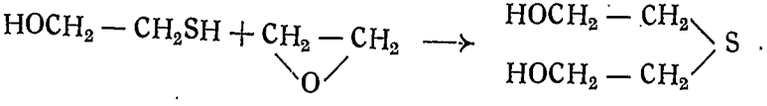
Очень интересный способ получения тиодигликоля из окиси этилена и сероводорода опубликован в 1935 г. [1] Окись этилена присоединяется к сероводороду, причем реакция в зависимости от температуры и количественного соотношения участвующих в ней веществ протекает по трем направлениям:



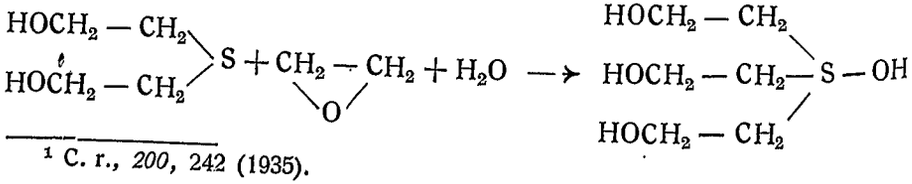
Реакция происходит в водной среде, а также в присутствии веществ, содержащих гидроксильную группу, и катализаторов — активированного угля, пористой глины, окиси алюминия и окиси трех- и четырехвалентных металлов.

Если в реакцию вступают эквимолекулярные количества сероводорода и окиси этилена в присутствии небольшого количества воды, то образуется почти количественно β-оксиэтилмеркаптан. Температура при этом не должна превышать 8—10°.

Если же реакцию вести в довольно разбавленных растворах при избытке окиси этилена, то получается с хорошим выходом тиодигликоль. Можно поэтому считать, что первичным продуктом в этой реакции является β-оксиэтилмеркаптан, который затем с избытком окиси этилена превращается в тиодигликоль:

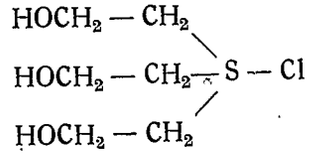


Наконец, при еще большем избытке окиси этилена в разбавленных же растворах образуется гидроокись триоксиэтилсульфония:



[1] C. r., *200*, 242 (1935).

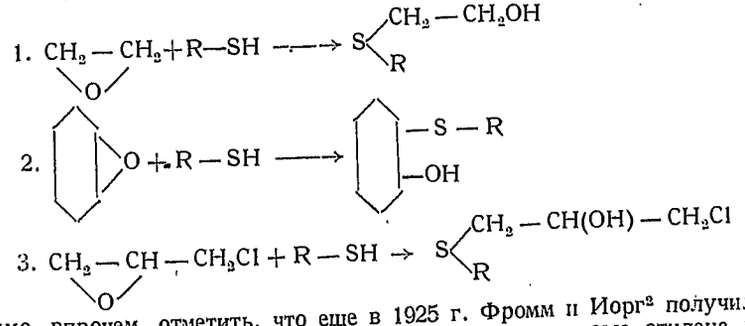
Последнее вещество в водной среде имеет сильно щелочную реакцию и при нейтрализации соляной кислотой превращается в соль-хлорид триоксиэтилсульфония:



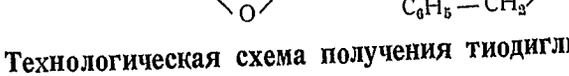
Во время реакции необходимо избегать сильного разогревания, так как в противном случае получается смесь, состоящая по преимуществу из вязких веществ с очень высокой температурой кипения.

Взаимодействие окиси этилена с сероводородом изучали также румынские химики Неницеску и Скарлатеску [1]. Эти авторы проводили свои опыты в стеклянной колонне высотой в 60 *см* и диаметром в 6 *см*, заполненной кольцами Рашига. Было установлено, что реакция протекает весьма гладко и с хорошими выходами, когда насадка колонки предварительно увлажняется готовым тиодигликолем. В этом случае при пропускании эквивалентных количеств окиси этилена и сероводорода (2 мол. : 1 мол.) выход тиодигликоля достигает 90% теоретического.

В результате работы этих авторов оказалось, что присоединение окиси этилена к сероводороду является частным случаем более общей реакции. Подобным же образом реагируют меркаптаны с окисью этилена, циклогексеноксидом и эпихлоргидрином. Общую схему этих реакций можно изобразить следующим образом:



Необходимо, впрочем, отметить, что еще в 1925 г. Фромм и Иорг [2] получили β-оксиэтилбензилсульфид конденсацией бензилмеркаптана с окисью этилена по схеме:

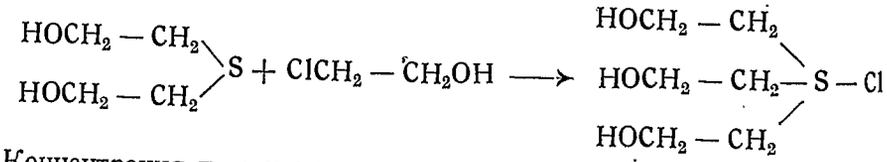


Технологическая схема получения тиодигликоля

Технический способ получения тиодигликоля, как указывалось выше, основан на взаимодействии сернистого натрия с этиленхлоргидрином, которые реагируют между собой в стехиометрических соотношениях. Для того чтобы получить наибольший выход тиодигликоля, нет никакой необходимости применять избыток какого-либо

[1] C. D. Nenitzescu, N. Scarlatescu, B., *68*, 587 (1935).
[2] Fromm, Jörg, B., *58*, 304 (1925).

исходного вещества. Больше того, такой избыток даже вреден, так как лишний этиленхлоргидрин будет присоединяться, как было показано выше, к образующемуся тиодигликолю по уравнению:



Концентрация применяющегося раствора этиленхлоргидрина, вообще говоря, для данной реакции не имеет существенного значения. Как показал еще Гомберг [1], тиодигликоль получается с достаточно хорошими выходами как с концентрированными, так и с разбавленными растворами этиленхлоргидрина. Тем не менее на практике оказывается выгоднее проводить реакцию с более концентрированными водными растворами этиленхлоргидрина. Дело в том, что для дальнейшего насыщения тиодигликоля хлористым водородом, как увидим ниже, должен применяться тиодигликоль по возможности с наименьшим содержанием воды. Решение этого вопроса зависит главным образом от техно-экономических условий последующей выпарки водных растворов тиодигликоля.

Что касается второго исходного вещества — сернистого натра, то он обычно применяется в водных растворах, так как в этом случае легче осуществить регулирование процесса и реакция поэтому протекает более гладко. Для получения раствора Na_2S можно воспользоваться непосредственно осветленными растворами, получаемыми при выщелачивании плава из сульфатных муфельных печей, где получают Na_2S восстановлением сульфата натрия углем. Можно также применять и так называемый продажный плавленный сернистый натр, который предварительно необходимо растворить. При растворении сернистого натра в воде протекают следующие обратимые реакции:

$$1.\ Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaSH + NaOH$$

$$2.\ NaSH + H_2O \rightleftarrows H_2S + NaOH$$

Сульфгидрат натрия, так же как и сульфид, может вступать в реакцию с этиленхлоргидрином и давать, как показывает уравнение, β-оксиэтилмеркаптан:

$$ClCH_2 - CH_2OH + NaSH \rightarrow NaCl + HOCH_2 - CH_2SH$$

Чтобы избежать побочного образования этого вещества, необходимо вести растворение сернистого натра таким образом, чтобы состояние равновесия было по возможности сдвинуто влево. Этого можно достигнуть, если применять возможно более концентрированные растворы. Кроме того, полезно добавлять небольшие количества NaOH. В производственных условиях (см. фиг. 52) чаще пользуются

[1] Gomberg, Am. Soc., *41*, 141 (1919).

20%-ным раствором Na_2S [1], который готовится в железном чане *1*. Растворение сернистого натра производится при перемешивании и подогревании, для чего чан для растворения снабжен мешалкой и барботером для ввода острого пара. По окончании растворения раствору дают отстояться для отделения имеющихся в техническом продукте примесей — CaS, FeS, SiO_2 и т. д.

Тиодигликоль готовится в железном реакторе *2*, который снабжен змеевиком для обогрева паром и мешалкой. В реактор загружают 10—20%-ный раствор этиленхлоргидрина и к нему постепенно, при непрерывном перемешивании, приливают необходимое количество сернистого натра. Как указывалось ранее, избыток сернистого натра не нужен.

Процесс образования тиодигликоля идет с выделением тепла, и реакция, таким образом, могла бы протекать без всякого добавочного подогрева. Практически, однако, более выгодно проводить реакцию в условиях, способствующих наибольшей ее скорости, — при 90° [2]. В этом случае для поддержания нужной температуры количество выделяющегося тепла оказывается недостаточным и реакционную смесь приходится подогревать. По окончании реакции реакционная масса передавливается в сборник *4*, пройдя по пути через нутч-фильтр *3*, где раствор тиодигликоля освобождается от возможных механических примесей.

Из сборника раствор тиодигликоля поступает в железный бак *5*, куда из мерника *6* для нейтрализации подается разбавленная серная кислота. Затем раствор тиодигликоля подвергается вакуум-выпарке в многокорпусном выпарном аппарате *7*. Первый корпус обогревается свежим паром, поступающим под давлением в 4,5 *ат*. Второй корпус обогревается соковым паром первого корпуса; пар поступает под давлением в 1,7 *ат*. Из второго аппарата отходящие пары поступают в конденсатор *10*, через который включена вакуумная линия.

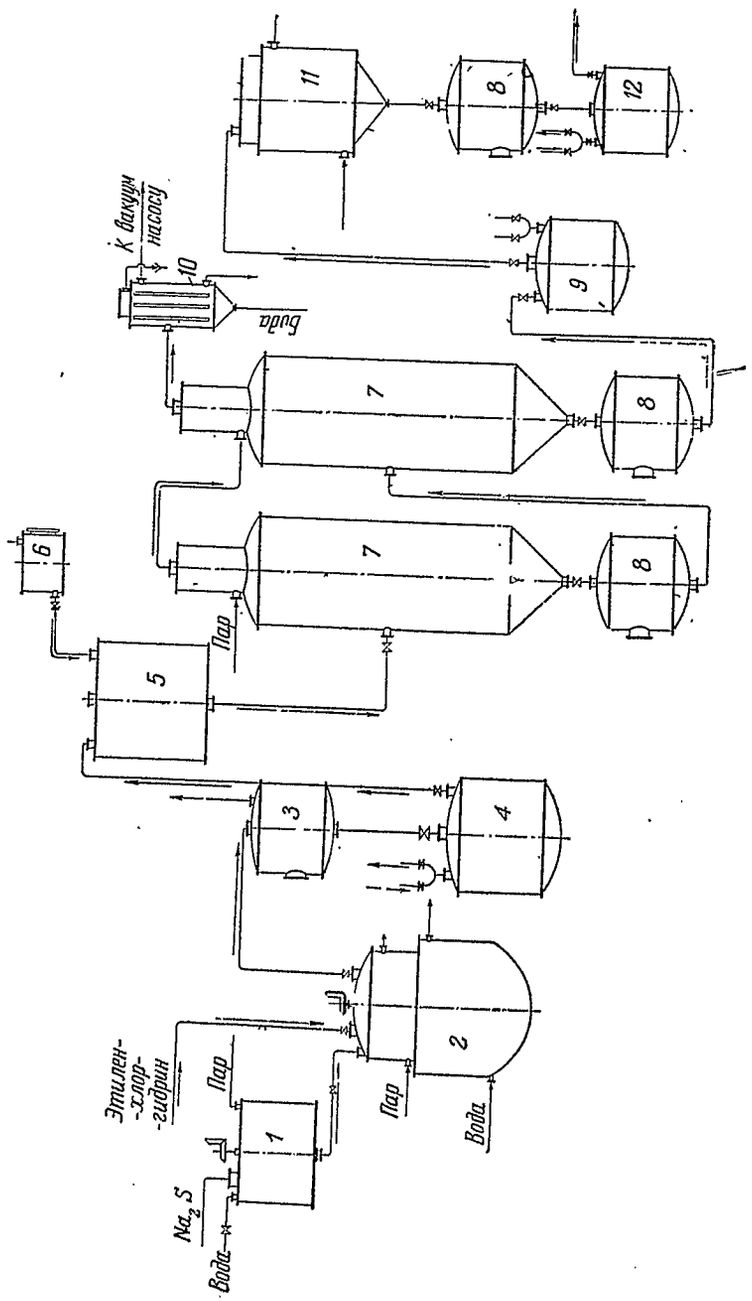
По мере выпарки в аппаратах накопляется выделяющаяся из раствора поваренная соль, которая периодически вместе с раствором тиодигликоля выпускается в нутч-фильтры *8*, где она отфильтровывается и промывается. В дальнейшем концентрированный раствор тиодигликоля через сборник *9* поступает в холодильник *11* с охлаждающей рубашкой. Здесь тиодигликоль охлаждается до комнатной температуры, окончательно освобождается от оседающей поваренной соли, которая снова отфильтровывается через нутч-фильтр *8*. Концентрированный тиодигликоль поступает в сборник *12*. В результате выпарки концентрация тиодигликоля может быть доведена до 80%.

Получение ββ′-дихлордиэтилсульфида из тиодигликоля

Последняя операция при получении иприта по В. Мейеру — это превращение тиодигликоля в ββ′-дихлордиэтилсульфид замещением гидроксильных групп на атомы хлора.

[1] Faber Miller, Organic Syntheses, 12, 68 (1932).

[2] H. Stolzenberg, Ultragifte.



Фиг. 52. Схема производства тиодигликоля.

1 — чан для растворения сернистого натра, *2* — реактор, *3* — нутч-фильтр, *4* — сборник для растворов тиодигликоля, *5* — питательный бак-нейтрализатор, *6* — мерник для серной кислоты, *7* — выпарные аппараты, *8* — нутч-фильтры, *9* — сборник, *10* — конденсатор, *11* — холодильник, *12* — сборник готового продукта.

В производственных условиях эта реакция осуществляется обработкой тиодигликоля хлористоводородной кислотой [1]. Этот процесс, противоположный тому, который происходит при гидролизе иприта водою, протекает также, повидимому, в две стадии, которые можно выразить следующими уравнениями [2]:

$$1.\ S\begin{matrix}CH_2-CH_2OH\\CH_2-CH_2OH\end{matrix} + HCl \rightleftarrows S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2OH\end{matrix} + H_2O$$

$$2.\ S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2OH\end{matrix} + HCl \rightleftarrows S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} + H_2O$$

Состояние равновесия первой реакции, как было показано раньше, сдвинуто почти целиком влево, если только процесс не протекает в очень концентрированной соляной кислоте. Практически это означает, что необходимым условием для замещения первой гидроксильной группы на атом хлора является наличие большого избытка хлористого водорода. Равным образом такой избыток хлористого водорода благоприятен и для второй реакции, где даже в присутствии разбавленной соляной кислоты равновесие оказывается сильно сдвинутым вправо. Поэтому реакцию образования иприта из тиодигликоля лучше всего проводить путем его насыщения газообразным хлористым водородом. Расход HCl будет при этом складываться из стехиометрического ее расхода на превращение тиодигликоля в иприт и из расхода ее на насыщение воды, содержащейся в исходном тиодигликоле и образующейся при реакции.

Технический мейеровский иприт обычно содержит некоторое количество примесей, потому что процесс насыщения тиодигликоля хлористым водородом сопровождается побочными реакциями, продукты которых загрязняют ββ′-дихлордиэтилсульфид.

Некоторые авторы придерживаются того мнения, что побочные продукты получаются в результате присоединения промежуточно образующегося β-окси-β′-хлордиэтилсульфида к не прореагировавшему тиодигликолю по уравнению [3]:

$$1.\ S\begin{matrix}CH_2-CH_2OH\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} + S\begin{matrix}CH_2-CH_2OH\\CH_2-CH_2OH\end{matrix} \longrightarrow$$

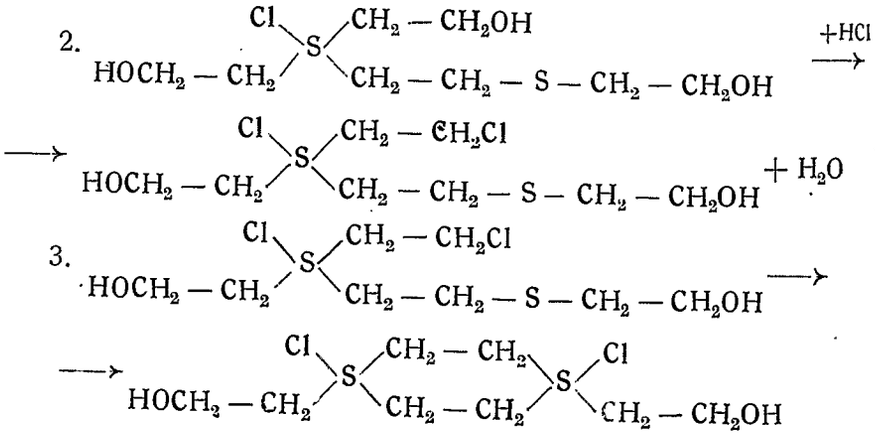
$$\longrightarrow \begin{matrix}Cl\\HOCH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2OH\\CH_2-CH_2-S-CH_2CH_2OH\end{matrix}$$

При дальнейшем насыщении хлористым водородом у этого продукта присоединения происходит замена еще одной гидроксильной группы

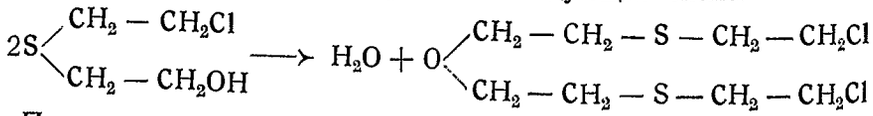
---

[1] Clark, Soc., *101*, 1885 (1912).
[2] Wilson, Fuller, Schui, Am. Soc., *44*, 2867 (1922).
[3] Ettel, Kohlik, Coll. Tr. ch. Tchecosl., *3*, 574 (1931); C., I, 1513 (1932).

на атом хлора с последующим образованием дитианового производного вследствие замыкания кольца:



Подобная схема побочных реакций находит себе некоторое подтверждение в работе Дэвиса и Оксфорда [1], изучавших продукты гидролиза иприта. Наконец, те же Дэвис и Оксфорд показали, что при насыщении тиодигликоля сухим хлористым водородом получаются ββ′-дихлордиэтилсульфид и некоторое количество вещества, образующегося в результате отщепления воды от двух молекул промежуточного β-хлор-β′-оксидиэтилсульфида по следующей схеме:

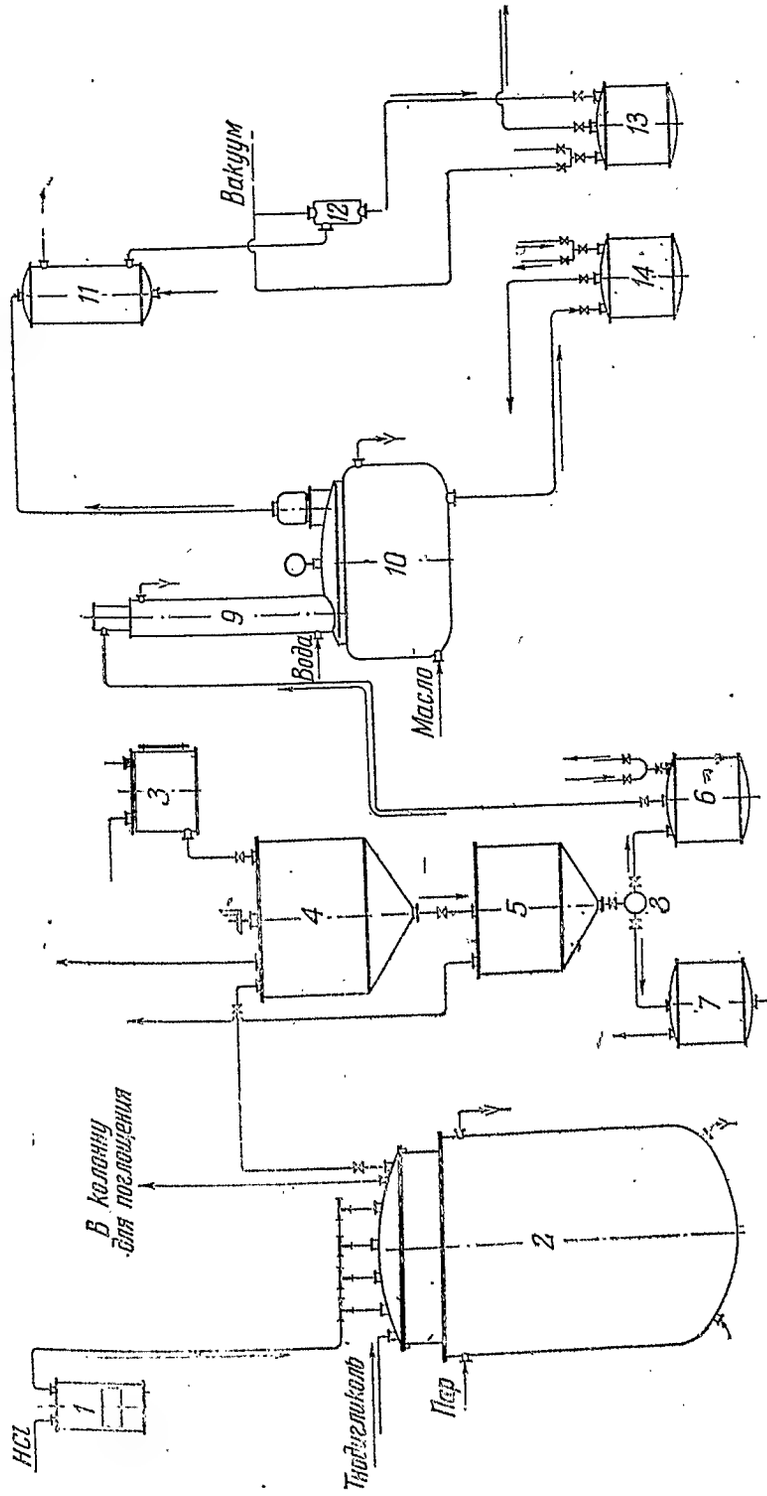


Повышение температуры ускоряет процесс образования иприта из тиодигликоля. Вместе с тем в этих условиях увеличивается также и количество побочно образующихся веществ. Наиболее благоприятной температурой для данного процесса является 60—70°; выше нагревать реакционную смесь практически нецелесообразно.

Насыщение тиодигликоля хлористым водородом производится (см. фиг. 53) в железном, освинцованном аппарате *2* с рубашкой, куда подается, смотря по необходимости, вода или пар. Для равномерного распределения хлористого водорода аппарат снабжен коллектором, к которому через имеющиеся в крышке аппарата четыре штуцера присоединены 12 стеклянных трубок.

Перед началом операции в аппарат загружают тиодигликоль и в него пропускают газообразный хлористый водород, который предварительно проходит ловушку *1* с серной кислотой. Этим путем контролируется скорость подачи хлористого водорода. Отходящие во время реакции газы и пары отводятся в колонну с коксовой насадкой, орошаемую водой, которая поглощает хлористый водород. По окончании реакции, когда поглощение хлористого водорода,

[1] Davies, Oxford, Soc., 224 (1931).



Фиг. 53. Схема получения иприта из тиодигликоля.

1 — ловушка для HCl, *2* — реактор, *3* — напорный бак, *4* — промывной аппарат, *5* — отстойник, *6* — сборник для сырого иприта, *7* — сборник для промывных вод, *8* — смотровой фонарь, *9* — колонна для предварительного нагрева, *10* — перегонный куб, *11* — холодильник, *12* — газоотделитель, *13* — сборник для конденсата, *14* — сборник сухого продукта.

прекратится, иприт передавливается в промывной аппарат *4*, где он освобождается от избытка хлористого водорода.

Аппарат сделан из железа, внутри гомогенно освинцован и снабжен водяной рубашкой и мешалкой. Промывка происходит при перемешивании последовательно, сначала слабым раствором соды, а затем водой, для подачи которых имеются специальные мерники. После каждой промывки вся жидкость переводится в отстойники *5*, где масло оседает на дно сосуда.

Отмытый сырой продукт передается затем в вакуум-перегонный куб, где под остаточным давлением в 60—70 *мм* отгоняется содержащаяся в продукте вода. Высушенный таким образом продукт может поступать на разливку в соответствующую тару.

Технический мейеровский иприт представляет собой темножелтую жидкость с температурой застывания 9—10°. Как указано выше, он всегда содержит некоторое количество производных дитиана.

9. ДЕГАЗАЦИЯ ИПРИТА

Дегазация иприта, в зависимости от практических условий, может быть произведена хлорной известью, гипохлоритом кальция и хлораминами.

Действие хлорной извести [1] на иприт изучено очень мало. В общем хлорная известь проявляет себя в этой реакции как окислитель и как хлорирующее вещество. Сухая хлорная известь очень энергично реагирует с ипритом, а при большом процентном содержании активного хлора — даже со вспышкой. В этих условиях иприт разлагается полностью и обычных продуктов хлорирования и окисления иприта не получается. В продуктах распада иприта обнаружены углекислота, хлористый водород, этилен, хлораль, хлороформ, уксусная кислота и уксусный альдегид. Внешне действие хлорной извести на иприт сказывается в появлении дыма, состоящего из паров иприта и продуктов его распада.

В водной среде реакция идет менее энергично, причем главным образом получаются продукты окисления иприта.

Если действовать на иприт водными растворами гипохлорита натрия, то получается тетрахлордиэтилсульфоксид с $t°$ пл. 121°. Мюллер и Мецгер [2], исследовавшие эту реакцию, придают этому веществу строение $\alpha\alpha'\beta\beta'$-тетрахлордиэтилсульфоксида $O=S\begin{matrix}\diagup CHCl-CH_2Cl\\ \diagdown CHCl-CH_2Cl\end{matrix}$

Ман и Поп [3] также изучали реакцию между гипохлоритом натрия и ипритом и получили тетрахлордиэтилсульфоксид с $t°$ пл. 121°. Эти авторы придают ему строение $\alpha\beta\beta3'$-тетрахлордиэтилсульфоксида $O=S\begin{matrix}\diagup CH_2Cl-CHCl_2\\ \diagdown CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$ Одновременно ими выделены трихлордиэтилсульфоксид с $t°$ пл. 69°, строение которого, по их мнению, можно представить в виде $\alpha\beta\beta'$-трихлордиэтилсульфоксида $O=S\begin{matrix}\diagup CHCl-CH_2Cl\\ \diagdown CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$.

[1] Desgrez Guellemard, Labat, Chim. et Ind., *6*, 842 (1923).
[2] Müller, Metzger, Journ. prakt. Chem., 114, 123 (1926).
[3] Mann, Pope, Soc., *727*, 594 (1922).

Для дегазации одежды и дезинфекции кожи в случае кожных поражений очень удобно пользоваться так называемым хлорамином Т. Это вещество в отличие от хлорной извести не разъедает животных и растительных тканей. Оно представляет собой натровую соль хлорамида паратолуолсульфокислоты $n\text{-}CH_3-C_6H_4SO_2N\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Na\end{matrix}$ и может быть получена действием гипохлорита натрия на амид *n*-толуолсульфокислоты:

$$n-CH_3-C_6H_4-SO_2NH_2+NaOCl\longrightarrow$$

$$\longrightarrow n-CH_3-C_6H_4-SO_2-N\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Na\end{matrix}+H_2O$$

Хлорамин Т представляет собой бесцветные кристаллы с $t°$ пл. 175—180°, хорошо растворим в воде.

Хлорамин Т реагирует с ипритом почти количественно, по уравнению [1]:

$$n-CH_3-C_6H_4-SO_2N\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Na\end{matrix}+S\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2Cl\\ \diagdown CH_2-CH_2Cl\end{matrix}\longrightarrow$$

$$\longrightarrow NaCl+CH_3-C_6H_4SO_2N=S\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2Cl\\ \diagdown CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$$

Продукт реакции представляет собой твердое вещество, кристаллизующееся из спирта; $t°$ пл. 114,5°. В воде он нерастворим.

Эта реакция является, повидимому, общей для тиоэфиров. Подобным же образом реагирует хлорамин Т с тиодигликолем и дитианом:

1. $$n-CH_3-C_6H_4-SO_2N\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Na\end{matrix}+S\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2OH\\ \diagdown CH_2-CH_2OH\end{matrix}\longrightarrow$$

$$\longrightarrow NaCl+CH_3-C_6H_4SO_2N=S\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2OH\\ \diagdown CH_2-CH_2OH\end{matrix}$$

2. $$2\,n-CH_3-C_6H_4-SO_2N\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Na\end{matrix}+S\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2\\ \diagdown CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>S\longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2NaCl+CH_3-C_6H_4SO_2N=S\begin{matrix}\diagup CH_2-CH_2\\ \diagdown CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>S=NSO_2C_6H_4-CH_3$$ [1]

[1] Mann, Pope, Soc., 396 (1921); 1052 (1922).

Продукт взаимодействия хлорамина Т с тиодигликолем — кристаллы с $t°$ пл. 128,5°, а с дитианом — твердое вещество с $t°$ пл. 165°.

Для дегазации можно также применять дихлорамин Т, который представляет собой дихлорамид *n*-толуолсульфокислоты

$$n-CH_3-C_6H_4SO_2N\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

Это вещество может быть получено обработкой хлорамина Т при 0° вычисленными количествами 15%-ного раствора гипохлорита и соляной кислоты. Реакция протекает по схеме:

$$n-CH_3-C_6H_4SO_2N\begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}+NaClO+2HCl\longrightarrow$$

$$\longrightarrow n-CH_3-C_6H_4SO_2N\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+2NaCl+H_2O$$

Дихлорамин Т представляет собой кристаллы с $t°$ пл. 82—83°; не растворяется в воде, растворим в органических растворителях.

10. ХРАНЕНИЕ ИПРИТА

Технический иприт, полученный по тому или иному способу, обычно приходится хранить в металлической (чаще железной) таре.

Дальнейшее поведение иприта в этих условиях является, естественно, вопросом чрезвычайно важным. Он осложняется еще тем, что сам технический иприт, как в этом мы имели возможность убедиться, никогда не бывает продуктом вполне однородным, а представляет собой смесь, состав которой зависит от способа и условий его получения.

По вполне понятным причинам опыт длительного хранения иприта нигде не освещен, и составить себе отчетливое представление о характере изменений, которые может претерпевать иприт при его хранении, по тем весьма немногочисленным данным, которые опубликованы в литературе, невозможно.

Влияние температуры на иприт изучалось Беннетом [1]. Он нашел, что при длительном нагревании иприта в запаянных трубках до 180° происходит почти полный распад его с образованием, главным образом, дитиана и хлористого этилена. Схему распада можно представить, если исходить из того, что две молекулы иприта путем взаимной конденсации образуют соединение сульфониевого типа, которое при последующих обратимых реакциях превращается в дитиан и хлористый этилен:

1. $2S\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix} \rightleftharpoons ClCH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2Cl\end{matrix}$

2. $ClCH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}\begin{matrix}CH_2CH_2Cl\\CH_2CH_2Cl\end{matrix} \rightleftharpoons ClCH_2CH_2SCH_2CH_2\begin{matrix}S\\ClCH_2CH_2\end{matrix}+$

$$+ClCH_2-CH_2Cl$$

[1] Bell, Bennet, Hock, Soc., 1803 (1927).

3. $ClCH_2CH_2SCH_2CH_2\begin{matrix}S\\ClCH_2CH_2\end{matrix} \rightleftharpoons ClCH_2CH_2\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}S$

4. $ClCH_2CH_2\begin{matrix}S\\Cl\end{matrix}\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}S \rightleftharpoons S\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}S+$

$$+ClCH_2-CH_2Cl$$

Беннетом обратимость всего процесса была доказана экспериментально. Нагревая смесь дитиана с хлористым этиленом, он обратно получил некоторое количество иприта. Можно с некоторой долей вероятности допустить, что и при обычной температуре протекает такой же процесс распада. Разница состоит лишь в том, что скорость процесса в этих условиях должна быть незначительной и конечные его результаты могут сказаться только спустя достаточно долгое время.

При хранении левинштейновского иприта особенно вредное влияние может оказать монохлористая сера, если процесс не вполне доведен до конца. Известно, что монохлористая сера хлорирует иприт. В результате этой реакции образуются полихлориды диэтилсульфида, а также соляная кислота и смола, содержащая значительные количества серы. Скорость этой реакции в обычных условиях не очень большая, но в присутствии солей железа она очень сильно увеличивается. Технический иприт, полученный по способу Левинштейна, содержащий обычно некоторое количество свободной соляной кислоты, может действовать на металлические оболочки; образующееся хлорное железо будет, таким образом, способствовать взаимодействию монохлористой серы и иприта.

Необходимо указать, что хлорное железо само по себе способствует разложению иприта.

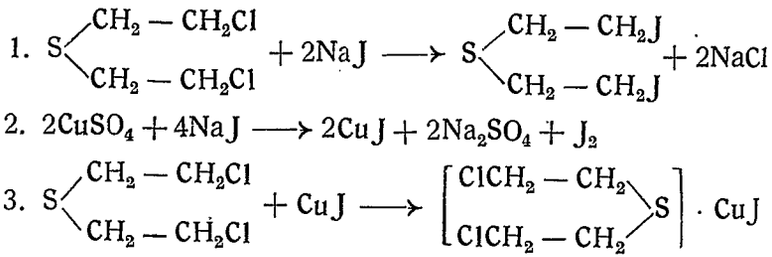
Некоторые опыты по хранению иприта [1] в стальных снарядах, относящиеся к периоду мировой войны, показали, что в снарядах, хранившихся при 60° в течение 9—16 дней, развивалось давление, достигавшее 2 *am*. Образовавшиеся в процессе разложения газы содержали H_2S и HCl. В снарядах были найдены осадки серы в количествах 5—8% от веса всей жидкости.

11. КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИПРИТА

Для качественного определения иприта можно воспользоваться реакцией Гриньяра [2], которая состоит в том, что на водный раствор иприта действуют растворами иодистого натрия или калия. Как известно, при этом образуется дииоддиэтилсульфид — твердое вещество, еще менее растворимое в воде, нежели иприт, выпадающее из раствора в виде желтоватого осадка. Чувствительность этой реак-

[1] Felsing, Odeen, Peterson, J. Ind. Eng. Chem., *12*, 1063 (1920).
[2] Grignard, Ann. de chim. (9), *15*, 5 (1921).

ции, как показано в приводимой ниже табл. 91, повышается, если к раствору NaJ предварительно прибавить некоторое количество $CuSO_4$. Реакция протекает тогда по схеме:



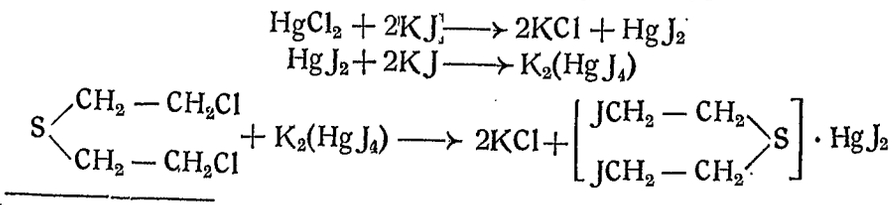
Такой реактив, который принято называть реактивом Гриньяра, готовится следующим образом: 2 *см*³ 7,5%-ного раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 20 *г* $NaJ \cdot 2H_2O$ и 2 *см*³ 35%-ного раствора гуммиарабика разбавляют дестиллированной водой таким образом, чтобы общий объем не превышал 200 *см*³. Если при этом выпадает осадок, то раствор необходимо отфильтровать.

Таблица 91

Сравнительная чувствительность реактива Гриньяра[1]

Реактив Гриньяра без $CuSO_4$		Реактив Гриньяра с $CuSO_4$	
Концентрация иприта в %	Время выпадения осадка	Концентрация иприта в %	Время выпадения осадка
0,52	1 мин. 30 сек.	0,52	Немедленно
0,208	2 » 30 »	0,208	0 мин. 30 сек.
0,104	6 »	0,104	1 »
0,052	10 »	0,052	2 » 30 сек.
0,032	14 »	0,032	3 »
0,017	Осадок не образуется	0,017	6 »

Более удобен реактив Дегре[2]. Его чувствительность в 5—10 раз выше реактива Гриньяра. Для приготовления реактива Дегре в 100 *см*³ воды растворяют 10,1 *г* $HgCl_2$ и 26,8 *г* KJ. Происходящую при этом реакцию можно изобразить следующим уравнением:

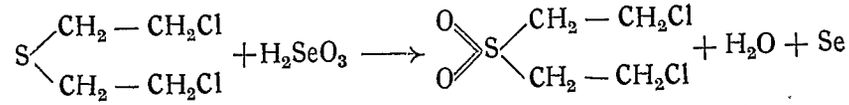


[1] Grignard, Ann. de chim. (9), *51*, 5 (1921).
[2] Lingemlan, Iperyt-Woiskowy Instytut Naukowo-wydawniczy, Warszawa (1929).

Чувствительность реактива увеличивается, если к нему добавить четыреххлористую платину.

В присутствии иприта этот реактив, так же как и реактив Гриньяра, дает осадок или муть. Для определения присутствия иприта в воздухе последний просасывается через любой из указанных реактивов.

Из других методов качественного определения иприта следует отметить способ, основанный на реакции с селенистой кислотой, которая при этом восстанавливается с образованием оранжево-красной суспензии селена [1]:



Эта реакция довольно чувствительна, но не специфична, так как и другие легко окисляющиеся вещества (окись углерода, сероводород, арсины и т. д.) точно так же восстанавливают селенистую кислоту.

Для количественного определения иприта предложено несколько методов. Один из них разработан Гриньяром с сотрудниками [2]. Этот метод, как и метод качественного определения иприта, основан на реакции ββ′-дихлордиэтилсульфида с иодистоводородной кислотой, при которой образуется дииоддиэтилсульфид. Суть этого метода состоит в том, что определяется избыток не вошедшей в реакцию иодистоводородной кислоты. Практически поступают следующим образом: 5 *см*³ 54%-ной иодистоводородной кислоты растворяют в 15 *см*³ ледяной уксусной кислоты и полученный раствор нагревают в колбе с обратным воздушным холодильником. Нагревание производится на водяной бане при 70° в течение 15 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью в 500 *см*³ и доливают дестиллированной водой до черты. После этого из мерной колбы отбирается 50 *см*³ раствора, к которому добавляется 10 *см*³ 10%-ного раствора $NaNO_2$. Выделившийся при этом иод последовательно экстрагируется 5 раз четыреххлористым углеродом. Первый раз извлечение производится при помощи 20 *см*³ CCl_4, остальные 4 раза — при помощи 10 *см*³ CCl_4. Все полученные вытяжки без потерь сливают затем в делительную воронку, куда наливают для промывки 100 *см*³ дестиллированной воды. После взбалтывания дают жидкости отстояться и отделяют водный слой. Промывную воду для извлечения попавшего в нее иода обрабатывают небольшим количеством CCl_4, который после отделения присоединяют к общей вытяжке. После этого ко всему имеющемуся раствору иода в CCl_4 прибавляют 100 *см*³ дестиллированной воды и титруют 0,1 *N* раствором гипосульфита в присутствии крахмала. Количество кубических сантиметров раствора гипосульфита, затраченного на титрование иода, обозначим через A_0.

Дальнейшее определение ведется таким образом: к 5 *см*³ 54%-ной иодистоводородной кислоты, растворенной в 15 *см*³ уксусной кислоты,

[1] Jablick, Perrot, Furma, Am. Soc., *42*, 266 (1920).
[2] Grignard, Rivat, Scatchard, Ann. de chim. (9), *15*, 5 (1921).

прибавляют навеску иприта приблизительно в 1 *г* и смесь нагревают и охлаждают в точно таких же условиях, как описано раньше. Затем все содержимое колбы вместе с образовавшимся дииоддиэтилсульфидом переносят в мерную колбу, куда заранее наливают 100 *см*³ CCl_4 и около 200 *см*³ дистиллированной воды. Колбу встряхивают, доливают водой до черты и снова встряхивают. После того как жидкость отстоится, отделяют водный слой, 50 *см*³ его обрабатывают 10%-ным раствором $NaNO_2$, извлекают иод, как описано раньше, и титруют его гипосульфитом, количество которого обозначим через A_1.

Наконец, четыреххлористый углерод выливают в коническую колбу, споласкивают мерную колбу небольшим количеством CCl_4, который также сливают в коническую колбу. Все это титруют гипосульфитом. Количество пошедшего гипосульфита обозначим через A_2.

Содержание иприта в процентах тогда вычисляют по формуле:

$$\% \text{ иприта} = \frac{0{,}82}{p} \cdot [10A_0 + 1{,}5 - (8A_1 + A_2)].$$

Навеска иприта в граммах обозначена через *p*.

Этот метод определения иприта недостаточно точен, так как содержащиеся в техническом иприте тиодигликоль и высшие хлорпроизводные иприта также реагируют с иодистоводородной кислотой. Ошибка не превышает 4%.

Другой метод объемного количественного определения иприта основан на взаимодействии полухлористой меди с ипритом в абсолютном спирте, при котором образуется нерастворимая двойная соль[1]

$$\begin{matrix} ClCH_2 - CH_2 \\ ClCH_2 - CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! S \cdot CuCl$$

Избыток полухлористой меди, остающийся в растворе, оттитровывается.

Этот метод также не дает точных результатов с техническим ипритом. Кроме того, определение длится довольно долго и каждый раз должно проводиться со свежеприготовленным раствором полухлористой меди в абсолютном спирте, содержащем 10% хлористого водорода.

Весовой метод определения иприта, основанный на этом же принципе, состоит в том, что осадок выделяющейся двойной соли полухлористой меди с ипритом отфильтровывают, промывают и определяют в нем содержание меди обычным путем [2].

Для определения качества иприта обычно приходится определять его температуру затвердевания, кислотность и содержание в нем моносульфида, несвязанной серы и монохлористой серы.

Количество моносульфида в иприте определяется путем перегонки навески иприта в вакууме в определенном температурном интервале и последующим взвешиванием отогнанной фракции. Чистоту такой фракции следует проверять по температуре ее замерзания.

[1] Hollely, Soc., *117*, 898 (1920).
[2] Spica, Gazz. Chim. Ital., *42*, 293 (1919); (2) 299 (1920).

Для определения несвязанной элементарной серы [1] приблизительно 0,5—0,6 *г* иприта нагревают на водяной бане в круглодонной колбе в течение 2 час. с 1 *г* двухромовокислого калия и 15 *см*³ азотной кислоты. По окончании нагревания избыточный $K_2Cr_2O_7$ разрушают прибавлением спирта, жидкость разбавляют дестиллированной водой и определяют серную кислоту обычным путем в виде $BaSO_4$. Если при разбавлении водой в растворе окажутся крупинки серы, то их необходимо отфильтровать через предварительно взвешенный фильтр, затем промыть, высушить и взвесить.

Монохлористая сера в иприте определяется следующим образом [1]. Взвешенное количество иприта обрабатывается раствором иодистого натрия, в результате чего выделяется иод по уравнению:

$$S_2Cl_2 + 2NaJ \rightarrow J_2 + 2S + 2NaCl$$

Выделившийся иод оттитровывают раствором гипосульфита.

12. ОКИСЬ ЭТИЛЕНА И ДИХЛОРЭТАН

Широкое развитие после мировой войны нефтеобрабатывающей промышленности, в частности процессов крекинга нефти, побудило более рационально использовать побочно получающиеся при этом процессе газы, содержащие много непредельных углеводородов. Этилен, являющийся главной фракцией непредельной части этих газов, естественно, привлек к себе наибольшее внимание и стал широко применяться для ряда промышленных синтезов.

Из числа веществ, которые можно получать из этилена, помимо синтетического этанола и уже описанного ранее этиленхлоргидрина, весьма интересным соединением является окись этилена. Из нее можно получить очень ценные технические продукты. Окись этилена, кроме того, приобретает и военно-химическое значение, что видно хотя бы из того, что это соединение может служить, как уже было показано раньше, исходным продуктом для получения иприта. Окись этилена можно превращать и в этиленгликоль, очень важный технический продукт, который в послевоенное время нашел себе большое применение как прекрасный заменитель глицерина (антифризы, нитроэфиры гликоля и т. п.). Кроме того, этиленгликоль применяется и как исходный материал для получения целого ряда весьма ценных растворителей.

Из этилена же получается хлористый этилен, или дихлорэтан, который в настоящее время приобретает большое значение, как очень хороший, дешевый и относительно безопасный растворитель. Интересно отметить, что дихлорэтан, несмотря на то, что его физико-химические свойства были уже давно хорошо изучены, вплоть до 1923 г. промышленного значения не имел и его производство было незначительно. Лишь с этого времени его стали применять в более широких размерах. Это лишний раз подчеркивает значение побочных продуктов нефтекрекинга как сырьевого источника для производства целого

[1] Delepine, Fleury, Ville, Bull. (4), *29*, 539 (1921).

ряда органических соединений. Ниже приводятся описания методов получения и физико-химических свойств окиси этилена и дихлорэтана.

Окись этилена

Способы получения. Окись этилена, впервые описанная Вюрцем[1], получается обработкой этиленхлоргидрина раствором едкого натра:

$$HOCH_2 - CH_2Cl \xrightarrow{+NaOH} NaCl + H_2O + CH_2 - CH_2 \quad (O)$$

Это соединение можно получать также взаимодействием бромистого или иодистого этилена с окисями свинца[2] или серебра[3] при нагревании:

$$BrCH_2 - CH_2Br + PbO \rightarrow PbBr_2 + CH_2 - CH_2 \quad (O)$$

$$JCH_2 - CH_2J + Ag_2O \rightarrow 2AgJ + CH_2 - CH_2 \quad (O)$$

Наиболее рациональным и самым дешевым способом получения окиси этилена может явиться непосредственное окисление этилена.

Слабые растворы нейтрального перманганата на холоду окисляют этилен почти мгновенно до этиленгликоля:

$$CH_2 = CH_2 + O + H_2O \rightarrow CH_2OH - CH_2OH$$

Действие других окислителей приводит к более глубокому окислению этилена, в результате чего получаются муравьиная и щавелевая кислоты, ацетальдегид и окислы углерода [4, 5]. Лишь путем термического окисления этилена кислородом или воздухом при определенных условиях можно, наряду с некоторыми побочными веществами (преимущественно формальдегидом), получить окись этилена:

$$CH_2 = CH_2 + O \rightarrow CH_2 - CH_2 \quad (O)$$

Основные данные по этому вопросу приведены в очень обстоятельной работе американского химика Ленера[6], который исследовал медленное термическое окисление этилена в реакционных сосудах разных объемов, сделанных из стекла пирекс кварца, стали и алюминия. В некоторых случаях стекло пирекс покрывалось силикатом калия и хлористым калием.

Опыты Ленера показали, что в первой стадии при всяких условиях образуются окись этилена и формальдегид, которые являются основными продуктами реакции. Кроме того, в зависимости от условий опыта образуются еще муравьиная кислота, ацетальдегид, глиоксаль, диоксиметилпероксид и продукты распада этих веществ.

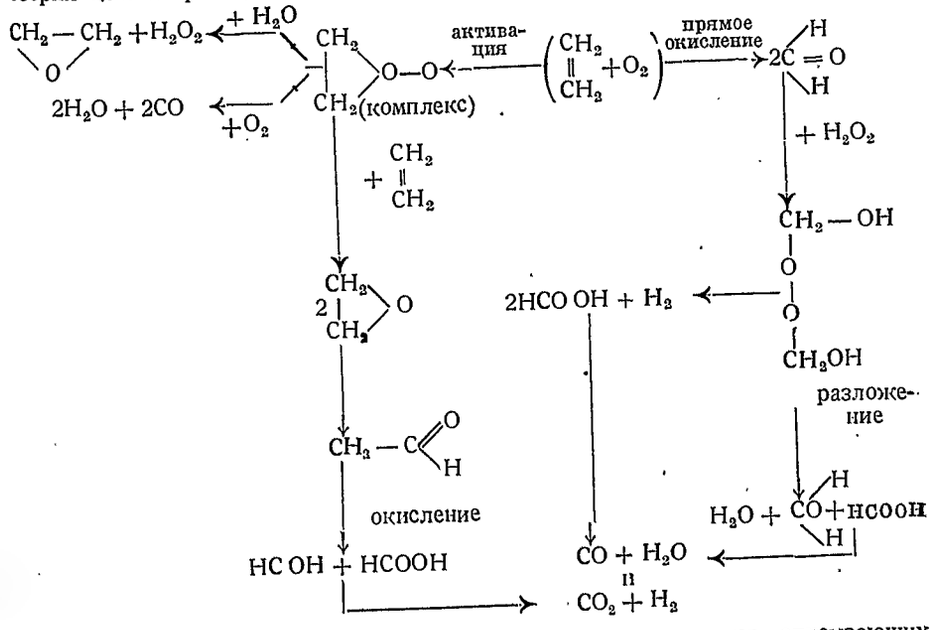
Изменение скорости реакции, а также количественного состава получающихся продуктов при увеличении реакционной поверхности сосуда показывает, что реакция, по крайней мере некоторые ее стадии, протекает на стенках.

[1] A. Würtz, Ann. Chim. phys., *69*, 317 (1863).
[2] Эльтеков, B., *6*, 558a (1873).
[3] Green, C. r., *85*, 624 (1877).
[4] Wagner, B., *27*, 1235 (1888).
[5] Meyer Saam, B., *30*, 1939 (1897).
[6] Lehner, Am. Soc., *53*, 3737, 3752 (1931); C., II, 3428 (1931).

Окисление этилена кислородом при температуре 410—600° и коротком периоде реакции изучалось Ленером количественно. Оказалось, что до 435° выход окиси этилена и формальдегида при повышении температуры возрастает. Предельный выход окиси этилена равен 21%. При более высоких температурах происходит изомеризация окиси этилена в ацетальдегид. В этих условиях ацетальдегид и получающиеся при этом формальдегид и муравьиная кислота могут расщепляться с образованием окиси углерода.

Выяснилось, что скорость реакции пропорциональна третьей степени концентрации этилена и практически не зависит от концентрации кислорода. С увеличением продолжительности реакции состав продуктов реакции изменяется и выход полезных продуктов (окиси этилена и альдегидов) уменьшается.

Автор полагает, что реакция между этиленом и кислородом протекает в несколько последовательных стадий и что первичным продуктом является комплекс, образованный молекулами этилена и кислорода, который затем может распадаться на активированные молекулы этилена и кислорода. Свои выводы, основанные на теории цепных реакций, он изображает в виде следующей схемы:



В последнее время появилось значительное количество патентов, описывающих различные способы проведения реакции окисления этилена. В частности, французская фирма «Société Française de la Catalyse généralisée» рекомендует получать окись этилена путем пропускания этилена в смеси с воздухом и водяными парами при температурах от 150 до 400° под обыкновенным или повышенным давлением над катализаторами, содержащими сурьму, свинец, висмут, серебро, никель, олово, мышьяк или смеси этих веществ [1].

В дальнейших патентах предложены катализаторы, содержащие Au или Ag и некоторые активирующие добавки из числа перечисленных выше веществ.

Из двух возможных в этом случае реакций окисления этилена:

1. $2CH_2 = CH_2 + O_2 \longrightarrow 2CH_2 - CH_2$ (O)

2. $CH_2 = CH_2 + O_2 \rightarrow 2CH_2O$

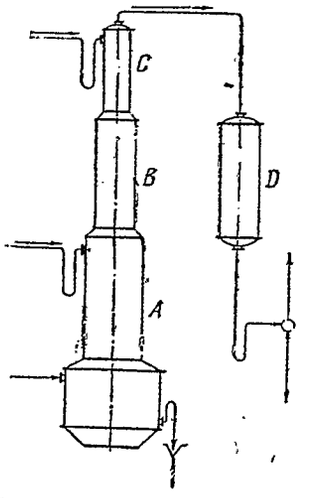
указанные катализаторы, повидимому, специфичны для первой реакции.

[1] Франц. пат. 729952 (1931); франц. пат. 739562 (1933); C., I, 2607 (1933).

Заслуживает внимания статья технического директора этой фирмы Франсона[1], где автор, не указывая состава катализатора, приводит некоторые опытные данные по окислению этилена воздухом. В первоначальной газовой смеси соотношение воздуха и этилена равно 10 : 1. Кроме окиси этилена в результате глубокого окисления образуется также и углекислота. Установлено, что прибавление к реакционной газовой смеси водяных паров хотя и снижает несколько выход окиси этилена, но приводит к тому, что на образование углекислоты тратится значительно меньшая доля этилена. Оптимальная температура процесса 375—400°. Скорость газового потока при диаметре трубы, равном 23 *мм*, была равна 80 *л* в час. Бо́льшая скорость приводит к уменьшению количества образующейся окиси этилена.

Окись этилена на Западе и в США получается в настоящее время в промышленности методами прямого окисления этилена.

Технические методы получения окиси этилена, основанные на реакции отщепления хлористого водорода от этиленхлоргидрина при помощи едкой щелочи, послужили предметом целого ряда патентов. По одному из таких способов[2] 10 частей 40%-ного раствора этиленхлоргидрина нагревают до кипения в аппарате с обратным холодильником и постепенно вводят 6 частей раствора едкого натра крепостью 40° Bé. По другому варианту 40%-ный раствор этиленхлоргидрина вводят в кипящее 30%-ное известковое молоко. Выделяющийся при этом газ промывают щелочью, сушат твердым едким натром и путем сильного охлаждения конденсируют.



Фиг. 54. Схема получения окиси этилена из этиленхлоргидрина.

Установлено, что при работе с едким натром следует прибавлять щелочь в нагретый этиленхлоргидрин. При работе с известковым молоком порядок смешения реагирующих веществ безразличен[3].

Выход окиси этилена сильно зависит от концентрации водных растворов участвующих в реакции веществ. При работе с разбавленными растворами выход понижается вследствие побочно идущей реакции омыления этиленхлоргидрина в этиленгликоль:

$$HOCH_2 - CH_2Cl + NaOH \rightarrow NaCl + HOCH_2 - CH_2OH$$

Чтобы избежать трудностей, связанных с получением концентрированных растворов этиленхлоргидрина, предложено проводить процесс получения окиси этилена из разбавленных растворов этиленхлоргидрина следующим образом.

Водный раствор этиленхлоргидрина подвергается перегонке, и отгоняющиеся в первую очередь пары азеотропной смеси заставляют непосредственно реагировать со щелочью[4]. Снизу колонны *A*, наполненной соответствующей насадкой, подводят сильный ток пара, который, поднимаясь, идет навстречу стекающему разбавленному раствору этиленхлоргидрина. Подачу пара регулируют таким образом, чтобы его хватало для перегонки этиленхлоргидрина, раствор которого подается в верхнюю часть колонны с определенной скоростью. Отгоняющиеся из верхней части колонны пары поступают в ректификационную колонну *B*, унося с собой 95% имеющегося в растворе этиленхлоргидрина.

При правильной работе испарителя и ректификационной колонны состав уходящих паров очень близко подходит к составу азеотропной смеси этиленхлоргидрина и воды. Затем пары поступают в нижнюю часть колонны *C* с насадкой, где они проходят через слой горячего раствора едкой щелочи. Пары поднимаются вверх навстречу стекающему вниз раствору щелочи. Образующаяся окись этилена из этой колонны поступает в холодильник *D*, ловушку и конденсируется обычным путем.

[1] J. Françon, Chim. et Industrie, № 6-bis, 869 (1933); С., II, 3916 (1933).
[2] Герм. пат. 299682 (1920).
[3] Evans, Z. ph. Ch., *7*, 337 (1905).
[4] Англ. пат. 286850.

Физические свойства. Окись этилена представляет собой бесцветное, обладающее своеобразным запахом вещество, превращающееся при обыкновенном давлении в жидкость при +10,73° [1].

Температура замерзания окиси этилена —111,3° [2].

Упругость пара [1] окиси этилена следующая;

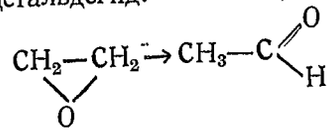
Таблица 92

t °C	—30,4	— 18,9	— 10,5	0	+ 10,6	+ 12,8
p в *мм* Hg	110,6	207,5	312,7	493,1	756,6	824,9

Плотность окиси этилена равна: $d_4^{0,3} = 0{,}8974$; $d_4^8 = 0{,}8862$; $d_4^{20} = 0{,}8694$.

С водой окись этилена смешивается во всех отношениях. Окись этилена с водой образует гидрат состава: $C_2H_4 \cdot 7H_2O$, плавящийся при 12,8° [1].

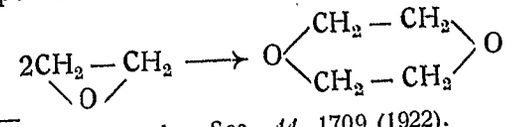
При нагревании до 400—420°, а в присутствии катализатора Al_2O_3 при 200—300°, окись этилена претерпевает перегруппировку и превращается в ацетальдегид:



При 520—540° происходит распад окиси этилена с образованием водорода, окиси углерода, метана и этана [3].

Окись этилена способна полимеризоваться. По исследованию Штаудингера [4] окись этилена под влиянием третичных аминов, металлического калия и хлорного олова превращается в белую твердую массу, состоящую из смеси полимеров состава $(CH_2CH_2O)_n$. Процесс протекает с большим выделением тепла и может иногда привести к взрыву. Пропуская окись этилена при повышенной температуре над окисями или гидроокисями Na, K, Pb и Li, получают такие смеси в виде воскообразной массы.

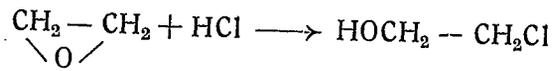
Если окись этилена пропускать через $NaHSO_4$, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$ при температуре 100—160°, то получается диоксан [5]:



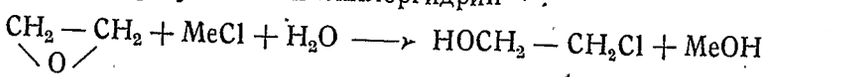
[1] O. Maas Boomer, Am. Soc., *44*, 1709 (1922).
[2] Timmermans, Mattaar, Soc. chim. Belge, *30*, 213 (1921); С., III, 1266 (1921).
[3] Nef, A., *335*, 191 (1904); Леонтович, В., *36*, 2016 (1903).
[4] Staudinger, B., *62*, 2395 (1929).
[5] Англ. пат. 346550 (1931); С., II, 1353 (1931).

Химические свойства окиси этилена зависят от неустойчивости трехчленного цикла, который легко разрывается. Это обусловливает собой чрезвычайно большую химическую активность окиси этилена, способной к ряду реакций присоединения.

Наиболее типичной в данном случае является энергично протекающая реакция присоединения к окиси этилена галоидоводородных кислот:

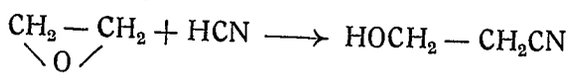


Сродство окиси этилена к хлористому водороду настолько велико, что окись этилена способна реагировать даже с галоидопроизводными некоторых металлов, при этом выделяются гидраты окисей этих металлов и образуется этиленхлоргидрин [1,2]:

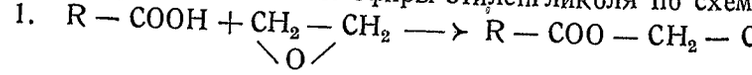


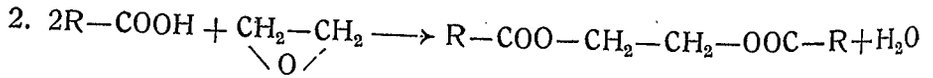
Подобным образом окись этилена реагирует с $FeCl_3$, $AlCl_3$ и $MgCl_2$, дающими нерастворимые в воде гидраты окисей. Эта реакция, протекающая на холоду или при слабом нагревании, основана на том, что окись этилена связывает образующуюся при гидролизе соляную кислоту.

Если нагревать окись этилена с синильной кислотой при 50—60°, то образуется оксинитрил [3]:

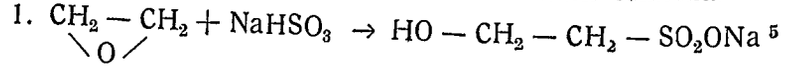


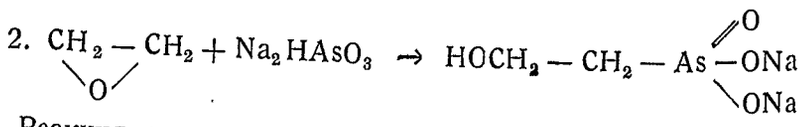
Окись этилена легко реагирует с органическими кислотами, образуя при этом сложные эфиры этиленгликоля по схеме [4]:

1. 

2. 

[5] Не только кислоты, но и некоторые соли, как, например, $NaHSO_3$, Na_2HAsO_3, способны присоединяться к окиси этилена:

1. 

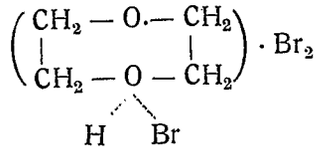
2. 

Реакция окиси этилена со свободными галоидами протекает довольно сложно.

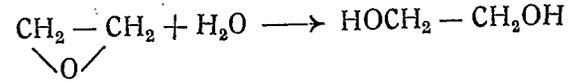
[1] Würtz, A., *111*, 252 (1860).
[2] Kilpatrick, Bronsted, Am. Soc., *51*, 428 (1929).
[3] Erlenmeyer, A., *191*, 269 (1878).
[4] Würtz, A., *113*, 255 (1860); *116*, 249 (1860).
[5] Brunel, C. r., *137*, 63 (1903).

Так, при действии брома на окись этилена образуются этиленбромгидрин, бромированный этиленбромгидрин и бромистый этилен [1].

Первоначально при низких температурах образуются оксониевые производные диоксана такого типа [2]:

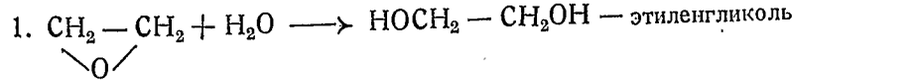


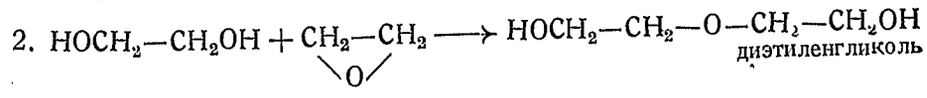
Вода присоединяется к окиси этилена с образованием этиленгликоля [3]:

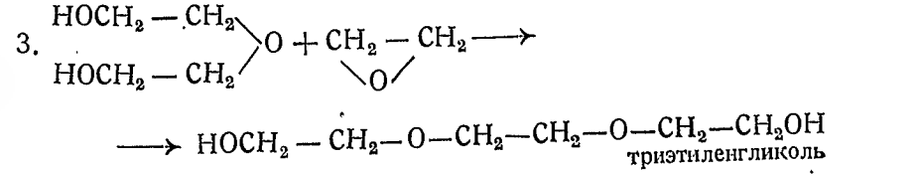


Обычно эта реакция проводится путем нагревания окиси этилена с водой при температурах, не превышающих 100°, в присутствии небольшого количества кислоты или кислой соли, как катализаторов. Процесс сопровождается побочной реакцией образования полиэтиленгликолей, так как по мере накопления в водной среде этиленгликоля он сам с возрастающей скоростью реагирует с окисью этилена.

Механизм реакции можно представить следующими уравнениями:

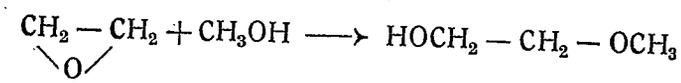
1. 

2. 

3. 

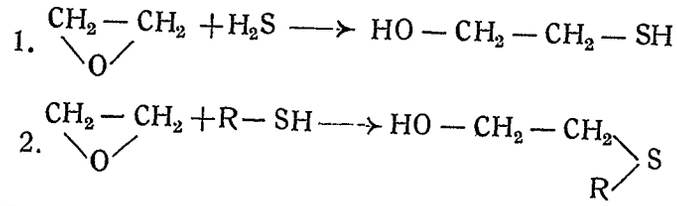
[1] Demole, B., *9*, 45 (1876).
[2] Kehrmann, Falke, Helv. ch. acta, *7*, 922 (1924); C., I, 496 (1925).
[3] Würtz, A., *113*, 255 (1860).

коля, применяемый как растворитель для нитро- и ацетилклетчатки и носящий название целлосольва [1]:

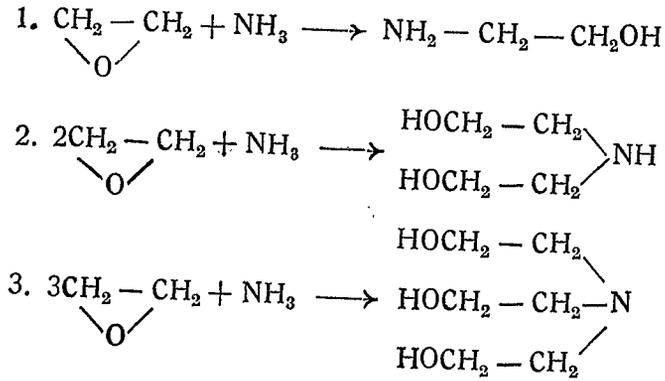


Таким же образом реагируют многоатомные и ароматические спирты.

Окись этилена реагирует с сероводородом [2] и меркаптанами [3] по схеме:



Окись этилена при смешении с концентрированными растворами аммиака и с аминами присоединяется к ним, образуя при этом соответствующие аминоспирты [4] — моно-, ди- и триэтаноламины. Взаимодействие окиси этилена с аммиаком протекает с выделением большого количества тепла:



[5] Точно таким же образом реагируют и низшие амины. Амины, с более тяжелыми радикалами реагируют с окисью этилена при нагревании и повышенном давлении.

Этаноламины и βββ′-трихлорэтиламин

Этаноламины. Эти вещества, получающиеся в результате взаимодействия окиси этилена с аммиаком (в особенности триэтаноламин), получили в послевоенное время обширное промышленное применение. Они готовятся, главным образом в США, в сравнительно больших количествах заводским путем. Этаноламины, впервые полученные Кнорром [5], исследованные затем Красусским [6], в последнее

[1] Англ. пат. 610282 (1926); C., II, 3005 (1926); Carbide et Carbon Chim. Corp., франц. пат. 605049; C., I, 1741 (1927).
[2] C. r., *200*, 245 (1935).
[3] Nenitscescu, Scarlatescu, B., *68*, 587 (1935).
[4] Würtz, A., *174*, 51 (1860).
[5] Knorr, B., *22*, 2038 (1889); B., *30*, 209 (1897).
[6] Красусский, Журн. РХО, *39*, 460 (1907); *40*, 157 (1908).

время, в связи с их непрерывно возрастающим техническим значением, подверглись всестороннему и тщательному изучению. По этому вопросу существует довольно обширная литература [1].

Реакция между аммиаком и окисью этилена в зависимости от относительных количеств реагирующих веществ и условий процесса может быть направлена в сторону преимущественного образования того или иного продукта. Избыток окиси этилена способствует образованию триэтаноламина, хотя все же, как правило, получается смесь всех трех продуктов. Так, например, если 260 *г* окиси этилена медленно прибавлять к 387 *г* 25%-ного водного раствора аммиака при температуре 25—30°, то получается триэтаноламин с выходом в 90—95%. Такая смесь сравнительно просто может быть разделена на свои компоненты путем разгонки этой смеси в вакууме.

Этаноламины в чистом виде представляют собой бесцветные жидкости. Технический триэтаноламин представляет собой коричнево-окрашенную прозрачную, вязкую, весьма гигроскопическую жидкость.

Температуры кипения этаноламинов следующие:

Моноэтаноламин	171° при 750 *мм*
Диэтаноламин	217° » 150 »
Триэтаноламин	277° » 150 »

Они смешиваются с водой во всех отношениях, хорошо растворяются в большинстве кислородсодержащих органических растворителей: ацетоне, спирте и т. д., и почти не растворяются в углеводородах и эфире. Химические свойства этаноламинов зависят от одновременного присутствия в них амино- и оксигрупп, и потому эти вещества способны к разнообразным химическим превращениям. Они способны давать соли с минеральными кислотами, а также образуют стойкие соли с большей частью органических кислот. Этаноламины дают сложные эфиры и вступают в различные реакции конденсации.

Укажем здесь на важнейшие области применения этаноламинов. Смесями этих веществ можно пользоваться для очистки газов от кислых примесей — сероводорода, углекислоты и цианистого водорода, для извлечения фенолов из каменноугольной смолы, для очистки минеральных масел. Все этаноламины, а также их технические смеси легко соединяются с жирными кислотами и дают мыла, консистенция которых зависит главным образом от применяемой кислоты.

Мыла этаноламинов и олеиновой кислоты обладают вспенивающими и эмульгирующими свойствами и могут применяться для приготовления эмульсий масла в воде. Особенно большое практическое значение имеют мыла, получающиеся на основе триэтаноламина, а также его соли с сульфоновыми кислотами, с сульфинированным касторовым маслом и с нафтеновыми кислотами. Кроме того, этаноламинами пользуются как пластификаторами для сложных эфиров целлюлозы, в качестве средств для жировки и очистки кожевенных товаров, в качестве катализаторов при получении феноло-формальдегидных смол и т. д.

ββ′β″-трихлортриэтиламин. Из хлорпроизводных этаноламинов до последнего времени были известны лишь первичный β-хлорэтиламин [2] $ClCH_2—CH_2—NH_2$ и вторичный ββ′-дихлордиэтиламин $(ClCH_2—CH_2)_2NH$ [3]. Третичный ββ′β″-трихлортриэтиламин $(ClCH_2—CH_2)_3N$ в литературе описан не был. Сравнительно недавно это вещество было впервые получено, и оказалось, что оно обладает весьма интересными свойствами [4].

[1] См. обзорную статью П. Дубянского «Этаноламины и другие аминоспирты» в журн. «Пром. орган. химии», т. II, *23*, 571 (1936).
[2] Gabriel, B., *21*, 566, 1049 (1888); Seitz, B., *24*, 2624; (1891).
[3] Prelog, Driza, Hanousek, Coll. Czech. Comm., *3*, 578 (1931).
[4] Kyle Ward, Am. Soc., *57*, 914 (1935).

В опубликованной работе указывается, что ββ′β″-трихлортриэтиламин, а также его солянокислая соль $(ClCH_2 - CH_2)_3N \cdot HCl$ обладают заметным кожным действием, очень близко напоминающим кожное действие иприта. Отмечается, что это вещество при попадании на кожу примерно через час вызывает покраснение и затем через некоторое время и появление пузырей. Эти поражения заживают медленно и после себя оставляют коричневую пигментацию. ββ′β″-трихлортриэтаноламин получается взаимодействием свободного триэтаноламина или его соли с хлористым тионилом или пятихлористым фосфором; при этом гидроксильные группы довольно легко замещаются на атомы хлора.

Практически он может быть получен следующим образом [1]: 100 *г* перегнанного при 1—2 *мм* триэтаноламина растворяются в 150 *см*³ сухого хлороформа и к полученному раствору медленно при частом взбалтывании прибавляется раствор 270 *г* (12%-ный избыток) хлористого тионила в 150 *см*³ хлороформа. Смесь кипятят затем в течение 4—5 час. и после охлаждения отфильтровывают хлоргидрат ββ′β″-трихлортриэтиламина, который промывают хлороформом. Обычно получаются снежно-белые кристаллы с $t°$ пл. 133°. После перекристаллизации из воды или спирта вещество плавится при 133,5°. Выход 140—150 *г*.

Свободное основание можно получить прибавлением раствора щелочи к концентрированному водному раствору хлоргидрата трихлортриэтиламина. Вещество извлекается хлороформом и перегоняется в вакууме.

ββ′β″-трихлортриэтиламин представляет собой тяжелую маслянистую жидкость с $t°$ кип. 137—138° при 15 *мм*. При перегонке под атмосферным давлением он разлагается. Температура плавления ββ′β″-трихлортриэтиламина 4°.

По своим химическим свойствам ββ′β″-трихлортриэтиламин оказывается веществом с довольно подвижными атомами хлора. Он легко вступает в реакцию с алкоголятами, фенолятами и меркаптидами.

Продукты этих реакций почти не изучены, и лишь в двух случаях удалось выделить индивидуальные вещества и установить их константы. Эти вещества получаются при взаимодействии амилмеркаптида и фенолята натрия с ββ′β″-трихлортриэтиламином. Первое вещество представляет собой жидкость с $t°$ кип. 214° при 25 *мм*, второе — твердое вещество с $t°$ пл. 57°. Первичный и вторичный хлорэтиламины получаются в общем таким же путем, как и третичный. Ниже приводятся температуры плавления их хлоргидратов:

Таблица 93

Название	$t°$ пл.
$ClCH_2-CH_2-NH_2 \cdot HCl$	144°
$ClCH_2-CH_2$ $ClCH_2-CH_2$ > $NH \cdot HCl$	216°

[1] Mc. Combie, Purdie, Soc., 1217 (1935).

Способы получения. Дихлорэтан может быть получен при помощи следующих реакций:

1. Реакцией присоединения хлора к этилену:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl - CH_2Cl + 58\ ккал$$

2. Хлорированием хлористого этила на свету:

$$C_2H_5Cl + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2 + HCl$$

3. Реакцией этилена с хлористым водородом в смеси с воздухом при 300° в присутствии меди по уравнению:

$$CH_2 = CH_2 + 2HCl + O \longrightarrow CH_2Cl - CH_2Cl + H_2O$$

Первая реакция имеет не только лабораторное, но и промышленное значение.

Процесс получения дихлорэтана, кажущийся с первого взгляда весьма простым, при практическом его осуществлении осложняется побочно идущими реакциями замещения водородов на хлор, в результате чего образуются полихлорпроизводные этана по схеме:

1. $CH_2 = CH_2 + 2Cl_2 \longrightarrow Cl_2CH - CH_2Cl + HCl$ — трихлорэтан, жидкость с $t°$ кип. 114°
2. $CHCl_2 - CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CHCl_2 - CHCl_2 + HCl$ — тетрахлорэтан, жидкость с $t°$ кип. 145,5° и $t°$ пл. —36°
3. $CHCl_2 - CHCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CCl_3 - CHCl_2 + HCl$ — пентахлорэтан, жидкость с $t°$ кип. 159° и $t°$ пл. —18°
4. $CCl_3 - CHCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CCl_3 - CCl_3 + HCl$ — гексахлорэтан, жидкость с $t°$ пл. 185° и $t°$ кип. 187°

Количественное соотношение получающихся при хлорировании этилена веществ зависит от условий, при которых эта реакция протекает. Изменяя эти условия, важнейшим из которых является температура реакции, можно значительно понизить скорости побочных реакций замещения.

Как показал [1] опыт, наиболее благоприятной температурой для реакции присоединения хлора к этилену можно считать —25°. Дальнейшее понижение температуры не оказывает заметного влияния на выход дихлорэтана. Направление реакции мало изменяется, если применять избыток этилена. Изменять количественные соотношения между этиленом и хлором вне пределов 1 : 0,8 — 1 : 1,4 практически оказывается нецелесообразным.

Эти обстоятельства, а также тот факт, что дихлорэтан в обычных условиях хорошо растворяет хлор, но не реагирует с ним, позволили Бару и Цилеру [1]

[1] Bahr, Zieler, Z. angew. Chemie, *43*, 233 (1930).

сделать вывод, что реакции присоединения и замещения идут одновременно независимо друг от друга. Стюарт и Смит [1], весьма обстоятельно изучившие процесс хлорирования этилена, считают, что при определенных условиях газообразные хлор и этилен образуют дихлорэтан количественно, в то время как в других условиях образуются, кроме того, еще трихлорэтан и хлористый водород. По предположению этих авторов, скорость обеих реакций одинакова, но в результате выделяющегося при образовании дихлорэтана тепла скорость реакции замещения повышается. Эти авторы указывают, что в отсутствии влаги и света обе реакции являются автокаталитическими. Важно также отметить, что присутствие кислорода задерживает реакцию присоединения.

Технические методы получения дихлорэтана следующие:

1) Хлорирование этилена в газовой фазе в колоннах или камерах, заполненных стеклом, керамикой, пемзой; рекомендовано также применение катализаторов: углей, хлоридов железа и меди, пятихлористой сурьмы и т. д. [2, 3, 4].

2) Насыщение жидкого хлора этиленом при низких температурах [5].

3) Хлорирование этилена в среде инертного растворителя, в качестве которого можно применять хлорированные непредельные углеводороды, в том числе и сам дихлорэтан [6, 7].

В большинстве случаев продукт хлорирования удаляется непрерывно. Необходимо указать, что в литературе нет подробного описания промышленной установки и режима процесса хлорирования этилена, несмотря на то, что сам процесс в настоящее время технически осуществляется довольно широко. Вместе с тем имеющиеся данные указывают на то, что в качестве сырья для получения дихлорэтана используются непредельные углеводороды крекинг-газов или этилен коксовых газов.

Процесс получения дихлорэтана из крекинг-газов может быть проведен в две последовательные стадии без предварительного разделения этих газов. Этот прием основан на том, что скорость присоединения хлора к двойной связи непредельных углеводородов у высших членов этого ряда больше, чем у низших. Кроме того, высшие гомологи дихлорэтана легче замещают свои водороды на хлор. В соответствии с этим в первой стадии хлорируются высшие углеводороды — пропилен, бутилен и т. д. Во второй стадии производится хлорирование этилена и оставшейся не прохлорированной части пропилена. Такой продукт должен быть подвергнут очистке. Дело в том, что продукты хлорирования высших непредельных углеводородов недостаточно стойки на свету и при хранении в металлической таре темнеют, отщепляют хлористый водород и т. д. Для очистки сырой продукт промывается сначала разбавленным раствором щелочи, затем обрабатывается крепкой серной кислотой, после чего подвергается разгонке.

[1] Stewart, Smith, Am. Soc., *51*, 3082 (1929).
[2] Harding, англ. пат. 126511 (1918).
[3] Bergius, герм. пат. 298931 (1921).
[4] Англ. пат. 177362 (1921).
[5] Curme, Chem. Met. Eng., *25*, 999 (1921).
[6] Tinker, англ. пат. 108602 (1916).
[7] Дороганевская, Журн. хим. пром., *8*, 857 (1931).

Физические свойства. Химически чистый дихлорэтан представляет собой бесцветную, подвижную жидкость с характерным запахом и жгуче-сладким вкусом. Для температуры кипения дихлорэтана имеется несколько величин: +83,5°; 84°; 83,7° [1, 2].

Температура плавления дихлорэтана равна —35,3°.

Удельный вес дихлорэтана при различных температурах следующий [3]:

Таблица 94

$t°$	0°	9,8°	15°	20°	23,8°	25°	40°
d	1,2800	1,2656	1,2600	1,2521	1,2479	1,2444	1,2200

Упругость пара дихлорэтана при различных температурах в *мм* рт. ст. приведена в табл. 95 [4].

Таблица 95

$t°$	—30°	—25°	—20°	—15°	—10°	—5°	0°	5°	10°	15°	20°
p	3,2	4,5	0	8,3	11,5	15,7	21,0	28,1	36,8	47,9	61,6
$t°$	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°
p	78,9	100,1	125,4	155,8	191,6	233,3	282,9	341,8	408,7	485,4	572,9
$t°$	80°	85°	100°								
p	673,8	784,5	1231,0								

Упругость пара дихлорэтана в интервале температур от —30° до 100° может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = \frac{4481 \cdot 12}{T} - 52{,}3092 \lg T + 0{,}07153\,T - 0{,}000041847\,T^2 + 128{,}756.$$

Скрытая теплота испарения дихлорэтана равна 77,345 *кал/г* [5].

Критическая температура дихлорэтана равна 321,9° [6].

Вязкость дихлорэтана при различных температурах следующая [7]:

Таблица 96

$t°$	0,31°	14,73°	28,78°	51,74°
$100\,\eta$	1,211	0,8961	0,7417	0,5668

[1] Thorpe, Soc., *37*, 182.
[2] Mumford, Phillips, Soc., 155 (1928).
[3] Timmermans, Martin, Soc., *25*, 41 (1928).
[4] Pears, Peters, J. Phys. Chemie, *33*, 873 (1929).
[5] Fife, Reid, Ind. Eng. Chem., *22*, 513 (1930).
[6] Mathews, Am. Soc., *48*, 56 (1926).
[7] Курнаков, Жемчужников, Ежег. Политехнич. инст., II (1930).

Дихлорэтан хорошо растворяется в спирте, эфире и других органических растворителях.

Растворимость его в 100 *см*³ воды следующая [1]:

Таблица 97

t°	0°	10°	20°	25°	30°
г дихлорэтана	0,922	0,385	0,869	0,895	0,894

Растворимость хлора в 100 *г* дихлорэтана:

Таблица 98

t°	—9°	0°	+10°	+20°	+30°	+40°
г хлора	25,7	17,0	12,4	8,79	7,04	5,28

Растворимость этилена в 100 *г* дихлорэтана:

Таблица 99

t°	0°	10°	20°	30°	40°
г этилена	0,3448	0,1700	0,1171	0,1050	0,0845

Коэфициент преломления дихлорэтана при 20°:

$$n_\alpha = 1{,}4418;\ n_D = 1{,}4443;\ n_\beta = 1{,}4502;\ n_\lambda = 1{,}4552.$$

При температуре темнокрасного каления дихлорэтан разлагается по уравнению [2]:

$$ClCH_2 - CH_2Cl \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$$

Если дихлорэтан нагревать с $AlCl_3$ при 80—85°, то он разлагается по схеме [3]:

$$CH_2Cl - CH_2Cl \rightarrow CH \equiv CH + 2HCl$$

Химические свойства. Дихлорэтан является весьма прочным веществом. Атомы хлора дихлорэтана с большим трудом, лишь при повышенной температуре, под давлением, способны замещаться на другие группы.

Вода даже при продолжительном кипячении не гидролизует дихлорэтан. Заменить атомы хлора в дихлорэтане на гидроксильные группы можно лишь путем гидролиза его щелочами или углекислыми солями при высокой температуре. При этом получается этиленгликоль:

$$ClCH_2 - CH_2Cl + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow HOCH_2 - CH_2OH + 2NaCl + CO_2$$

[1] Paul Gross, Am. Soc., *51*, 8 (1929).
[2] Biltz, B., *35*, 3524.
[3] Mouneyrat, Bull. (3), *19*, 446.

При обработке дихлорэтана концентрированными растворами щелочей под небольшим давлением происходит отщепление хлористого водорода и образуется с хорошим выходом хлористый винил:

$$ClCH_2 - CH_2Cl \rightarrow HCl + CH_2 = CHCl$$

Если нагревать дихлорэтан с безводными щелочными солями жирных органических кислот, то получаются соответствующие сложные эфиры этиленгликоля [1]:

1. $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} + 2H - COONa \longrightarrow 2NaCl + \begin{matrix}CH_2O - COH\\|\\CH_2O - COH\end{matrix}$

2. $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} + 2CH_3COONa \longrightarrow 2NaCl + \begin{matrix}CH_2OCO - CH_3\\|\\CH_2OCO - CH_3\end{matrix}$

Замена в дихлорэтане атомов хлора на группу NH_2 происходит при нагревании его с аммиаком при повышенном давлении, в результате чего образуется этилендиамин по уравнению [2]:

$$ClCH_2 - CH_2Cl + 4NH_3 \rightarrow NH_2CH_2 - CH_2NH_2 + 2NH_4Cl$$

Этилендиамин в обычных условиях — жидкость с *t*° кип. 117—121° и *t*° пл. —10°. Побочно образуются также вторичные и третичные амины.

Конденсация дихлорэтана с бензолом в присутствии безводного $AlCl_3$ по реакции Фриделя и Крафтса приводит к образованию дибензила по схеме:

$$CH_2Cl - CH_2Cl + 2C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2 - CH_2C_6H_5 + 2HCl$$

Дибензил — жидкость с *t*° кип. 300°. Окислители $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде на дихлорэтан не действуют.

Дихлорэтан легко реагирует с полисульфидами металлов, образуя высокомолекулярные соединения с открытой цепью по следующей схеме [3]:

$$ClCH_2 - CH_2Cl + Na_2S_x \rightarrow -(CH_2)_2S_x(CH_2)_2S_x(CH_2)_2S_x -$$

Эти полимеры обладают резиноподобными свойствами и не растворяются, кроме сероуглерода, в большинстве органических растворителей. При нагревании с окисью цинка они претерпевают такие же изменения, какие наблюдаются при вулканизации каучука. Получающееся при этом вещество не растворяется в органических растворителях, обладает эластичностью, и из него можно получить изделия, подобные получаемым из каучука. Таким образом продукт взаимодействия дихлорэтана с полисульфидами металлов может в некоторых случаях заменять каучук, почему он и получил название тиокола («тиокола»). Особую ценность он имеет как материал для изготовления гибких шлангов для бензина, керосина и т. п.

[1] Brooks, Humprey, Ind. Eng. Chem., *9*, 750 (1917).
[2] Hofman, B., *3*, 768 (1870); B., *4*, 666 (1871).
[3] I. C. Patrick, Trans. Farad. Soc., *32*, 215, 347—357 (1936).

Большой интерес представляет вопрос о химической структуре подобных этиленполисульфидных полимеров. Если дихлорэтан вступает во взаимодействие с тетрасульфидом натрия, то протекающая в этом случае реакция может быть изображена следующим образом:

1. $ClCH_2 - CH_2Cl + NaS_4Na \rightarrow ClCH_2 - CH_2 - S_4 - Na + NaCl$
2. $ClCH_2CH_2S_4Na + ClCH_2 - CH_2S_4Na \rightarrow ClCH_2 - CH_2S_4CH_2CH_2S_4Na + NaCl$

Этот процесс может итти дальше или путем взаимодействия образующихся молекул между собой, или путем реакции с дихлорэтаном. В случае избытка тетрасульфида конечный продукт реакции, обладающий большим молекулярным весом, обычно не содержит хлора и его эмпирическая формула близка к составу $C_2H_4S_4$. Предполагается, что связь углеродных атомов в молекуле не изменяется. Расположение же атомов серы можно допустить или в виде соединенных в цепочку четырехвалентных атомов (I), или такое, в котором только два атома серы находятся в цепи (II):

(I) $-C=S=S=S=S-C-$ $\qquad$ $-C-\overset{S}{\overset{\|}{S}}-\overset{S}{\overset{\|}{S}}-C-$ (II)

Экспериментальные данные позволяют отдать предпочтение формуле (II), которая допускает, что два атома серы могут быть сравнительно легко удалены без разрыва самой цепи.

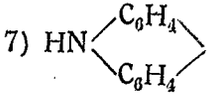
Действительно, если на полимер $C_2H_4S_4$ подействовать едким натром, то после соответствующей обработки образуются красный раствор полисульфида натрия и осадок, анализ которого отвечает эмпирическому составу $C_2H_4S_2$. Последнее вещество уже не обладает резиноподобными свойствами. Если его вновь нагреть с серой в присутствии небольшого количества какого-либо ускорителя вулканизации, то сера к нему присоединяется и резиноподобные свойства восстанавливаются. Это показывает, что в полимере $C_2H_4S_4$ два атома серы по характеру своих связей отличаются от двух других атомов серы.

Глава 7

ГРУППА МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ БХВ

Как известно, все соединения, содержащие в своей молекуле трехвалентный мышьяк, обладают особенно резко выраженным ядовитым действием. Не удивительно поэтому, что среди мышьяковистых соединений оказалось немало веществ, представляющих интерес и с военно-химической точки зрения. Это относится особенно к группе галоидарсинов типа $R-AsCl_2$ и R_2AsCl.

Несмотря на то, что химия насчитывает свыше десяти тысяч мышьякорганических соединений, из них лишь 7—8 веществ получили практическое применение во время войны или были предложены к концу войны в качестве БХВ. К их числу в настоящее время относят следующие мышьякорганические соединения:

1) CH_3-AsCl_2 — метилдихлорарсин,
2) $C_2H_5-AsCl_2$ — этилдихлорарсин,
3) $ClCH=CH-AsCl_2$ — β-хлорвинилдихлорарсин (люизит),
4) $C_6H_5AsCl_2$ — фенилдихлорарсин,
5) $(C_6H_5)_2AsCl$ — дифенилхлорарсин,
6) $(C_6H_5)_2AsCN$ — дифенилцианарсин,
7)  — дигидрофенарсазинхлорид (адамсит).

По своему токсическому действию, а также по способам боевого применения перечисленные вещества могут быть условно подразделены на две различные группы. Первые четыре вещества, представляющие собой жидкости различной степени летучести, обладают общетоксическим и резко выраженным кожным действием; по характеру своего боевого использования они стоят близко к иприту.

Последние три вещества, будучи твердыми, кристаллическими, применялись в форме ядовитых дымов. Они обладают резко выраженным раздражающим действием (раздражение слизистых оболочек носа и дыхательных путей).

Поскольку, однако, все эти вещества являются представителями одного и того же класса галоидарсинов и имеют много общего как в своем химическом поведении, так и в отношении приемов их изготовления, — удобно рассмотрение этих веществ объединить.

Рассмотрению отдельных представителей этой группы предшествует краткий обзор неорганических и органических соединений мышьяка.

1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

Мышьяк принадлежит к числу достаточно распространенных элементов и в природе встречается хотя и в небольших количествах, но довольно часто, главным образом в виде соединений, связанных с металлом и серой или с тем и другим вместе. Значительно реже встречается свободный мышьяк и его соединения, связанные с кислородом.

По своим химическим признакам мышьяк является, главным образом, кислотообразующим элементом, так как металлоидные свойства в нем преобладают над металлическими. Подобно фосфору, мышьяк образует соединения в трехвалентной и пятивалентной форме.

Металлический мышьяк

Металлический мышьяк существует в нескольких аллотропических модификациях. Одна — желтая, кристаллическая, хорошо растворяющаяся в сероуглероде, и другая — металлическая, с характерным серебристым блеском, кристаллы которой относятся к гексагональной системе. Кроме серого металлического мышьяка и желтого мышьяка имеется еще одна форма так называемого черного, не образующего кристаллов, аморфного мышьяка. Желтая форма мышьяка получается в том случае, если пары свободного мышьяка быстро охлаждать и одновременно их растворять в CS_2. При сильном охлаждении такого раствора или при осторожном его выпаривании выпадают хорошо сформированные кристаллы желтого цвета. Сероуглерод довольно хорошо растворяет эту форму мышьяка. Так, при 0° в 100 $см^3$ CS_2 растворяется 3,8—4 $г$, при 20° — 7,5—8 $г$, а при 45°—11 $г$ мышьяка. Удельный вес желтого мышьяка равен 3,97. В твердом состоянии он очень неустойчив и при легком нагревании переходит в аморфную модификацию. К свету он также очень чувствителен и на свету быстро меняет окраску. Растворы желтого мышьяка в сероуглероде также неустой-

Большой интерес представляет вопрос о химической структуре подобных этиленполисульфидных полимеров. Если дихлорэтан вступает во взаимодействие с тетрасульфидом натрия, то протекающая в этом случае реакция может быть изображена следующим образом:

1. $ClCH_2 — CH_2Cl + NaS_4Na \rightarrow ClCH_2 — CH_2 — S_4 — Na + NaCl$
2. $ClCH_2CH_2S_4Na + ClCH_2 — CH_2S_4Na \rightarrow ClCH_2 — CH_2S_4CH_2CH_2S_4Na + NaCl$

Этот процесс может итти дальше или путем взаимодействия образующихся молекул между собой, или путем реакции с дихлорэтаном. В случае избытка тетрасульфида конечный продукт реакции, обладающий большим молекулярным весом, обычно не содержит хлора и его эмпирическая формула близка к составу $C_2H_4S_4$. Предполагается, что связь углеродных атомов в молекуле не изменяется. Расположение же атомов серы можно допустить или в виде соединенных в цепочку четырехвалентных атомов (I), или такое, в котором только два атома серы находятся в цепи (II):

(I) $—C=S=S=S=S—C—$ $\qquad$ $—C—\overset{S}{\overset{\|}{S}}—\overset{S}{\overset{\|}{S}}—C—$ (II)

Экспериментальные данные позволяют отдать предпочтение формуле (II), которая допускает, что два атома серы могут быть сравнительно легко удалены без разрыва самой цепи.

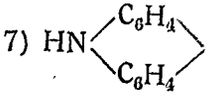
Действительно, если на полимер $C_2H_4S_4$ подействовать едким натром, то после соответствующей обработки образуются красный раствор полисульфида натрия и осадок, анализ которого отвечает эмпирическому составу $C_2H_4S_2$. Последнее вещество уже не обладает резиноподобными свойствами. Если его вновь нагреть с серой в присутствии небольшого количества какого-либо ускорителя вулканизации, то сера к нему присоединяется и резиноподобные свойства восстанавливаются. Это показывает, что в полимере $C_2H_4S_4$ два атома серы по характеру своих связей отличаются от двух других атомов серы.

Глава 7

ГРУППА МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ БХВ

Как известно, все соединения, содержащие в своей молекуле трехвалентный мышьяк, обладают особенно резко выраженным ядовитым действием. Не удивительно поэтому, что среди мышьяковистых соединений оказалось немало веществ, представляющих интерес и с военно-химической точки зрения. Это относится особенно к группе галоидарсинов типа $R — AsCl_2$ и R_2AsCl.

Несмотря на то, что химия насчитывает свыше десяти тысяч мышьякорганических соединений, из них лишь 7—8 веществ получили практическое применение во время войны или были предложены к концу войны в качестве БХВ. К их числу в настоящее время относят следующие мышьякорганические соединения:

1) $CH_3 — AsCl_2$ — метилдихлорарсин,
2) $C_2H_5 — AsCl_2$ — этилдихлорарсин,
3) $ClCH=CH—AsCl_2$ — β-хлорвинилдихлорарсин (люизит),
4) $C_6H_5AsCl_2$ — фенилдихлорарсин,
5) $(C_6H_5)_2AsCl$ — дифенилхлорарсин,
6) $(C_6H_5)_2AsCN$ — дифенилцианарсин,
7)  — дигидрофенарсазинхлорид (адамсит).

По своему токсическому действию, а также по способам боевого применения перечисленные вещества могут быть условно подразделены на две различные группы. Первые четыре вещества, представляющие собой жидкости различной степени летучести, обладают общетоксическим и резко выраженным кожным действием; по характеру своего боевого использования они стоят близко к иприту.

Последние три вещества, будучи твердыми, кристаллическими, применялись в форме ядовитых дымов. Они обладают резко выраженным раздражающим действием (раздражение слизистых оболочек носа и дыхательных путей).

Поскольку, однако, все эти вещества являются представителями одного и того же класса галоидарсинов и имеют много общего как в своем химическом поведении, так и в отношении приемов их изготовления, — удобно рассмотрение этих веществ объединить.

Рассмотрению отдельных представителей этой группы предшествует краткий обзор неорганических и органических соединений мышьяка.

1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

Мышьяк принадлежит к числу достаточно распространенных элементов и в природе встречается хотя и в небольших количествах, но довольно часто, главным образом в виде соединений, связанных с металлом и серой или с тем и другим вместе. Значительно реже встречается свободный мышьяк и его соединения, связанные с кислородом.

По своим химическим признакам мышьяк является, главным образом, кислотообразующим элементом, так как металлоидные свойства в нем преобладают над металлическими. Подобно фосфору, мышьяк образует соединения в трехвалентной и пятивалентной форме.

Металлический мышьяк

Металлический мышьяк существует в нескольких аллотропических модификациях. Одна — желтая, кристаллическая, хорошо растворяющаяся в сероуглероде, и другая — металлическая, с характерным серебристым блеском, кристаллы которой относятся к гексагональной системе. Кроме серого металлического мышьяка и желтого мышьяка имеется еще одна форма так называемого черного, не образующего кристаллов, аморфного мышьяка. Желтая форма мышьяка получается в том случае, если пары свободного мышьяка быстро охлаждать и одновременно их растворять в CS_2. При сильном охлаждении такого раствора или при осторожном его выпаривании выпадают хорошо сформированные кристаллы желтого цвета. Сероуглерод довольно хорошо растворяет эту форму мышьяка. Так, при 0° в 100 $см^3$ CS_2 растворяется 3,8—4 $г$, при 20° — 7,5—8 $г$, а при 45° — 11 $г$ мышьяка. Удельный вес желтого мышьяка равен 3,97. В твердом состоянии он очень неустойчив и при легком нагревании переходит в аморфную модификацию. К свету он также очень чувствителен и на свету быстро меняет окраску. Растворы желтого мышьяка в сероуглероде также неустой-

восстановлении или при долгом хранении этот осадок разлагается с выделением черного металлического серебра. Реакция может быть изображена следующим уравнением:

$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow As_2O_3 + 12Ag + 12HNO_3$$

Эта реакция ввиду того, что желтый осадок и выделяющееся серебро хорошо заметны даже в сильно разбавленных растворах, применяется для обнаружения присутствия мышьяковистого водорода. Медные соли реагируют с AsH_3, давая двойное соединение медной соли и мышьяковистого водорода.

Мышьяковистый водород может быть получен путем разложения какого-нибудь арсенида водой или разбавленной минеральной кислотой и при восстановлении водородом в момент выделения кислородсодержащих мышьяковых соединений. В последнем случае он довольно сильно загрязняется водородом, чего можно избегнуть, если получать мышьяковистый водород путем разложения арсенида натрия водой.

Кислородные соединения мышьяка

Мышьяковистый ангидрид. Твердый мышьяковистый ангидрид As_2O_3, или, как его часто называют, белый мышьяк, существует в трех аллотропических модификациях — двух кристаллических и одной аморфной. При быстром охлаждении паров возгоняющегося белого мышьяка получается наиболее устойчивая форма As_2O_3, в виде мелких, хорошо сформированных кристаллов — октаэдров. Эта форма As_2O_3 образуется также при кристаллизации из водного раствора; удельный вес равен 3,64. Растворимость в воде этой формы As_2O_3 не очень велика. В одном литре воды при различных температурах растворяется следующее количество As_2O_3:

Таблица 100

$t°$ C	2°	15°	25°	40°	100°
Растворимость As_2O_3 в *г*	12,006	16,566	20,384	29,302	около 60

Мышьяковистый ангидрид плохо смачивается водой и, несмотря на свой более высокий удельный вес, благодаря прилипающему к нему воздуху плавает на воде и поэтому крайне медленно в ней растворяется.

Кроме октаэдрической формы мышьяковистый ангидрид образует кристаллы моноклинической системы с удельным весом, равным 4. Эта форма As_2O_3 получается в том случае, если раствор мышьяковистого ангидрида в КОН при продолжительном стоянии на воздухе постепенно поглощает из воздуха углекислоту. Если моноклиническую модификацию мышьяковистого ангидрида превратить в парообразное состояние, то, конденсируясь, она переходит в октаэдрическую форму. С другой стороны, октаэдрическая форма мышьяковистого ангидрида переходит в моноклиническую, если ее нагревать под давлением при 250°, т. е. не давая As_2O_3 переходит в парообразное состояние. Таким образом при температуре выше 250° моноклиническая форма более устойчива.

Растворимость моноклинической формы мышьяковистого ангидрида в воде несколько больше октаэдрической.

Если белый мышьяк возогнать и медленно охлаждать пары, то As_2O_3 получается в виде бесцветной стекловидной массы с удельным весом 3,71. Аморфная модификация мышьяковистого ангидрида очень неустойчива и в присутствии небольших количеств воды превращается в фарфороподобную кристаллическую массу. Это обстоятельство создает трудности при определении растворимости этой формы мышьяковистого ангидрида в воде. По некоторым данным, в 100 $см^3$ воды растворяется приблизительно 3,7 *г* аморфного As_2O_3. Поведение и структура этой формы As_2O_3 указывают на то, что она представляет собой, по всей вероятности, смесь обеих кристаллических форм.

При высокой температуре все три модификации As_2O_3 возгоняются, а образование жидкости можно наблюдать лишь при повышенном давлении. При 1500° плотности паров мышьяковистого ангидрида соответствует формула As_4O_6. При более высоких температурах, начиная с 1800°, эти молекулы распадаются на As_2O_3.

По своим химическим свойствам As_2O_3 представляет собой ангидрид кислоты и поэтому растворяется в щелочах, давая арсениты:

$$As_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2As(ONa)_3 + 3H_2O$$

При высоких температурах углем и водородом мышьяковистый ангидрид восстанавливается до металлического мышьяка. Это свойство обычно используется для качественной реакции на мышьяк. Признаком его присутствия является образование налета металлического мышьяка на стенках стеклянной трубки, в которой нагревают исследуемое вещество с углем.

Мышьяковистый ангидрид восстанавливается также металлами, при этом образуются окиси металлов и арсениды. С другой стороны, мышьяковистый ангидрид сам восстанавливает соли золота и серебра до свободного металла.

Азотная кислота окисляет мышьяковистый ангидрид в мышьяковую кислоту, а сама восстанавливается до окислов азота.

При взаимодействии хлористого водорода с мышьяковистым ангидридом образуется треххлористый мышьяк.

Треххлористый фосфор при 110—130° очень быстро реагирует с As_2O_3 по уравнению:

$$5As_2O_3 + 6PCl_3 \rightarrow 4As + 6AsCl_3 + 3P_2O_5$$

Мышьяковистый ангидрид образует довольно много комплексных соединений такого типа: $2As_2O_3 \cdot KCl$; $2As_2O_3 \cdot KBr$; $2As_2O_3 \cdot KJ$; $2As_2O_3 \cdot NaBr$; $2As_2O_3 \cdot NaJ$.

С серным ангидридом мышьяковистый ангидрид образует легко разлагающиеся соединения, например $2As_2O_3 \cdot 8SO_3$.

Мышьяковистый ангидрид получается при горении металлического мышьяка и при окислительном обжиге руд, содержащих мышьяк.

Мышьяковый ангидрид. Мышьяковый ангидрид As_2O_5 является высшим окислом мышьяка и представляет собой белый аморфный порошок, плавящийся при высокой температуре, а при охлажде-

нии превращающийся в прозрачную стекловидную массу с удельным весом 4,086. Превратить мышьяковый ангидрид в парообразное состояние невозможно, так как в этом случае происходит распад As_2O_5 на As_2O_3 и O_2.

По этой причине нельзя получить мышьяковый ангидрид при сжигании металлического мышьяка. Он получается лишь путем обезвоживания мышьяковой кислоты при температуре темнокрасного каления. В водной среде As_2O_5 превращается в гидратную форму — мышьяковую кислоту:

$$As_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4$$

При восстановлении мышьякового ангидрида образуется мышьяковистый ангидрид, который в свою очередь может быть восстановлен до металлического мышьяка.

Мышьяковый ангидрид при высокой температуре частично окисляет хлористоводородную кислоту. Реакция протекает по следующему уравнению:

$$As_2O_5 + 10HCl \rightarrow 2AsCl_3 + 5H_2O + 2Cl_2$$

Взаимодействие мышьякового ангидрида с пятихлористым фосфором протекает следующим образом:

$$As_2O_5 + 5PCl_5 \rightarrow 2AsCl_3 + 5POCl_3 + 2Cl_2$$

Кислородные кислоты мышьяка

Мышьяковистая кислота $As{<}^{OH}_{OH}$ в свободном виде может, повидимому, существовать только в очень разбавленных водных растворах, так как в более концентрированных она распадается с выделением мышьяковистого ангидрида. Мышьяковистая кислота — чрезвычайно слабая кислота, и ее щелочные соли очень сильно гидролизуются в водной среде.

Мышьяковистую кислоту, если судить по образованию ее метилового эфира $As(OCH_3)_3$ из иодистого метила и серебряной соли Ag_3AsO_3, можно считать ортогидратом $As(OH)_3$:

$$3CH_3J + Ag_3AsO_3 \rightarrow 3AgJ + As(OCH_3)_3$$

Такое строение подтверждается измерениями молекулярного веса эфира. С другой стороны, титрование растворов мышьяковистой кислоты щелочами и измерение их электропроводности при различных условиях показывают, что мышьяковистая кислота ведет себя как одноосновная кислота, и ей поэтому можно приписать и такое строение: $HAsO_2$. Арсениты, соответствующие подобной одноосновной метамышьяковистой кислоте, известны. Так, калиевая соль этой кислоты получается в кристаллическом виде при разбавлении спиртом раствора As_2O_3 в водном KOH.

Кроме того, существуют производные кислот других степеней гидратации мышьяковистого ангидрида. Известны, например, соли

пиромышьяковистой кислоты $H_4As_2O_5$ и солеобразные соединения, которые, повидимому, являются производными других гидратов мышьяковистого ангидрида — $H_2O \cdot 2As_2O_3$ или $2H_2O \cdot 3As_2O_3$.

Наибольшее значение имеют производные ортомышьяковистой кислоты H_3AsO_3. Однометаллические ее соли не получены. Двуметаллические щелочные соли ортомышьяковистой кислоты известны, как, например, Na_2HAsO_3, которую можно получить в кристаллическом виде. Трехметаллические соли щелочных металлов ортомышьяковистой кислоты не выделены; такие соли известны лишь для тяжелых металлов. Они могут быть получены в том случае, если подействовать на раствор щелочного арсенита, формула которого соответствует $NaAsO_2$, солями этих металлов. Получающиеся таким образом арсениты тяжелых металлов выпадают в осадок после прибавления избытка едкой щелочи. Особенно это характерно для серебра и свинца, которые выпадают при этом только в виде трехметаллических солей ортомышьяковистой кислоты: Ag_3AsO_3; $Pb_3(AsO_3)_2$.

Кислота в данном случае ведет себя как трехосновная, что можно обнаружить разложением этих солей минеральными кислотами. Вместе с тем при растворении этих солей в минеральных кислотах не весь металл выпадает, что, повидимому, объясняется образованием двуметаллической соли, более растворимой в воде. Все это в полной мере аналогично тому, что установлено для фосфористой и фосфорной кислот, также дающих двуметаллические щелочные соли. Взаимное разложение щелочных арсенитов солями тяжелых металлов дает, таким образом, возможность притти к выводу, что в водных растворах щелочных арсенитов мышьяковистая кислота и щелочь находятся в состоянии равновесия, которое, повидимому, зависит от концентрации реагирующих веществ. Соли мышьяковистой кислоты на воздухе частично окисляются, давая арсенаты. Стремление солей мышьяковистой кислоты переходить в соединения с высшей валентностью настолько велико, что аммиачный раствор окиси серебра восстанавливается при этом до металлического серебра, а двухвалентная медь восстанавливается в этом случае до одновалентной.

Мышьяковая кислота получается путем окисления металлического мышьяка или мышьяковистого ангидрида сильными окислителями. Она хорошо растворяется в воде, и при упаривании такого раствора при 100° выпадают кристаллы в виде небольших игл, имеющих состав ортокислоты H_3AsO_4. Если упаривание производится при более низких температурах, то образуются прозрачные гигроскопические пластинки, которые плавятся при 36° и имеют состав $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$. При нагревании гидрата $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$ кристаллизационная вода постепенно выделяется и окончательно удаляется при 100°.

Если мышьяковую кислоту нагревать при более высокой температуре 140—180°, то она теряет еще одну частицу воды и превращается в пиромышьяковую кислоту $H_4As_2O_7$, которая образует блестящие твердые кристаллы, растворяющиеся в воде с большим выделением тепла, снова превращаясь в ортомышьяковую кислоту. Пиромышьяковая кислота при 200° теряет еще одну частицу воды и превращается в белую аморфную массу — метамышьяковую кислоту $HAsO_3$, кото-

рая в дальнейшем при температуре красного каления переходит в As_2O_5.

Метамышьяковая кислота, так же как и пиромышьяковая кислота, при растворении в воде гидратируется и превращается в ортомышьяковую кислоту.

Мышьяковая кислота обнаруживает резко выраженные кислые свойства. Ее водные растворы реагируют с лакмусом и выделяют водород при растворении в них цинка и железа. Мышьяковая кислота обладает окислительными свойствами. Реагируя с сернистой кислотой, она дает серную кислоту и сама при этом превращается в мышьяковистую кислоту. Точно таким же образом она реагирует с хлористоводородной кислотой, давая хлор и треххлористый мышьяк:

$$H_3AsO_4 + 5HCl \rightleftarrows AsCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

Если же в водный раствор треххлористого мышьяка пропускать хлор, то обратно выделяется мышьяковая кислота. Таким образом взаимодействие мышьяковой и хлористоводородной кислот представляет собой обратимый процесс, состояние равновесия которого зависит от концентрации реагирующих веществ.

Мышьяковая кислота реагирует с иодистоводородной кислотой, образуя свободный иод:

$$H_3AsO_4 + 2HJ \rightarrow H_2O + J_2 + H_3AsO_3$$

Иодистоводородная кислота наряду с сернистой кислотой являются наиболее употребительными реактивами для восстановления мышьяковой кислоты в мышьяковистую, т. е. для превращения пятивалентной формы мышьяка в трехвалентную. Наоборот, действуя иодом на щелочные растворы мышьяковистой кислоты, можно полностью окислить мышьяковистую кислоту до мышьяковой.

Со щелочами мышьяковая кислота образует соли-арсенаты. Однометаллические соли ортомышьяковой кислоты имеют кислую, а двуметаллические и трехметаллические соли—щелочную реакцию. Третичная, серебряная, соль мышьяковой кислоты Ag_3AsO_4 характерна своей шоколадно-коричневой окраской. Аммонийномагниевая соль ортомышьяковой кислоты $Mg(NH_4)AsO_4$, которую обычно получают при количественном определении мышьяка, трудно растворима в воде.

Галоидные соединения мышьяка

Мышьяк образует соединения со всеми галоидами, и, таким образом, существуют его хлор-, бром-, иод- и фторпроизводные. Наиболее устойчивыми и доступными из них являются соединения с трехвалентным мышьяком.

AsF_3 — трехфтористый мышьяк — представляет собой тяжелую, бесцветную дымящую на воздухе жидкость с удельным весом 2,73. Температура кипения трехфтористого мышьяка равна 63°, а температура плавления —38,5°.

Трехфтористый мышьяк очень реакционноспособное вещество. Так, например, с треххлористым фосфором он дает трехфтористый фосфор и треххлористый мышьяк:

$$AsF_3 + PCl_3 \rightarrow AsCl_3 + PF_3$$

Хлористая сера и четыреххлористый углерод стойки по отношению к AsF_3. В присутствии следов влаги или при повышенной температуре AsF_3 разъедает стекло, давая мышьяковистый ангидрид и фтористый кремнезем.

Трехфтористый мышьяк получается действием фтористоводородной кислоты на мышьяковистый ангидрид или при нагревании мышьяковистого ангидрида с $KF \cdot 2HF$ в закрытом сосуде. Наиболее удобный способ получения AsF_3 — это нагревание смеси фтористого калия с мышьяковистым ангидридом и избытком концентрированной H_2SO_4. Реакционный сосуд должен быть при этом хорошо защищен от влаги.

Треххлористый мышьяк

Физические и химические свойства. $AsCl_3$ — треххлористый мышьяк — представляет собой тяжелую, маслянистую, дымящую на воздухе жидкость.

Температура кипения треххлористого мышьяка 130,2°, температура плавления — минус 18°, $d_4^0 = 2{,}205$, $d_4^{20} = 2{,}1668$.

Упругость пара треххлористого мышьяка при разных температурах следующая:

Таблица 101

$t°$ C	0°	25°	35°	50°	80°	100°
p *мм* Hg	2,44	11,65	19,53	40,90	145	301

Упругость пара может быть вычислена по следующей формуле:

$$\lg p = 7{,}5183 - \frac{2071}{241{,}2 + t}.$$

Тепло образования $AsCl_3$ из элементов составляет $+71{,}4$ *кал* (для жидкого $AsCl_3$).

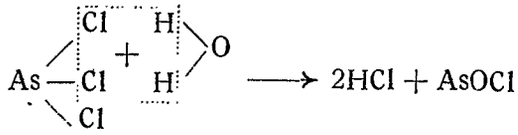
Треххлористый мышьяк растворяется в концентрированной соляной кислоте и в очень многих органических растворителях — спирте, эфире, хлороформе и четыреххлористом углероде. Сам треххлористый мышьяк растворяет серу, фосфор, неорганические соли, KJ и иодиды тетразамещенных аммониевых оснований. Некоторые окрашенные соли тяжелых металлов (HgJ_2, SbJ_3) дают с треххлористым мышьяком бесцветные растворы, другие ($FeCl_3$) — желтый и (CoJ_2) — фиолетовый растворы. Треххлористый мышьяк растворяет довольно значительные количества иода. Так, в 100 *г* $AsCl_3$ при 0° растворяется 8,42 *г*, при 15° — 11,88 *г* и при 96° — 36,89 *г* иода.

Треххлористый мышьяк является полным хлорангидридом мышьяковистой кислоты, и потому вода разлагает его по уравнению:

$$2AsCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows As_2O_3 + 6HCl$$

Гидролиз, однако, протекает при прибавлении сравнительно большого количества воды, с малым же количеством воды происходит взаимное растворение и образуется прозрачный раствор. Возможно, что в качестве промежуточных веществ при реакции гидролиза образуются оксихлориды мышьяка, например AsOCl — вещество, полу-

чающееся при действии небольших количеств воды на треххлористый мышьяк или при прибавлении мышьяковистого ангидрида к кипящему треххлористому мышьяку:



$$As_2O_3 + AsCl_3 \rightarrow 3AsOCl$$

С водой этот оксихлорид образует кристаллы состава $AsOCl \cdot H_2O$ — $\left(As(Cl)(OH)_2\right)$, а с хлористым аммонием — $AsOCl \cdot NH_4Cl$.

Реакция гидролиза треххлористого мышьяка водой — реакция обратимая, и в водных растворах треххлористого мышьяка устанавливается, таким образом, равновесие между $AsCl_3$, As_2O_3, водой и соляной кислотой. Водоотнимающие средства, связывая воду, сдвигают равновесие в сторону образования треххлористого мышьяка, и если к $\frac{1}{3}$ раствору мышьяковистого ангидрида в концентрированной соляной кислоте прибавить крепкую серную кислоту, то можно выделить из раствора треххлористый мышьяк в виде маслянистого слоя.

Водные растворы щелочей разлагают треххлористый мышьяк с образованием поваренной соли и арсенита:

$$AsCl_3 + 6NaOH \rightarrow As(ONa)_3 + 3NaCl + 3H_2O$$

Сухой аммиак поглощается $AsCl_3$, при этом образуются амид или имид мышьяковистой кислоты:

$$AsCl_3 + 3NH_3 \rightarrow As(NH_2)_3 + 3HCl$$
$$2AsCl_3 + 3NH_3 \rightarrow As_2(NH)_3 + 6HCl$$

Если в раствор треххлористого мышьяка в соляной кислоте пропускать сероводород, то выпадает светложелтый осадок трехсернистого мышьяка:

$$2AsCl_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6HCl$$

Окислители такие растворы треххлористого мышьяка окисляют до мышьяковой кислоты:

$$AsCl_3 + 3H_2O + O \rightarrow H_3AsO_4 + 3HCl$$

Мышьяковистый водород действует на треххлористый мышьяк таким образом, что образуются свободный мышьяк и хлористый водород:

$$AsH_3 + AsCl_3 \rightarrow 2As + 3HCl$$

Получение $AsCl_3$. Треххлористый мышьяк можно получать сжиганием металлического мышьяка в струе хлора. Техническое значение имеют следующие реакции получения треххлористого мышьяка:

1) Действие хлористой серы на мышьяковистый ангидрид:

$$2As_2O_3 + 6S_2Cl_2 \rightarrow 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S$$

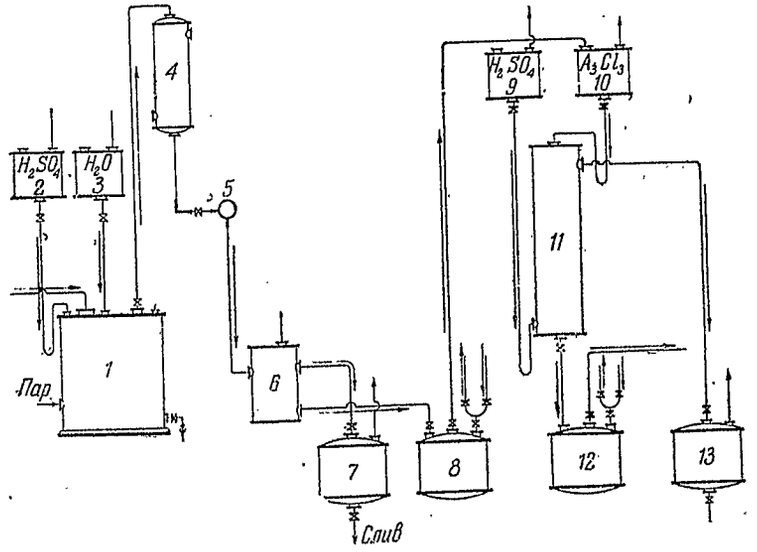
2) Действие избытка газообразного хлористого водорода на белый мышьяк.

3) Обработка смеси мышьяковистого ангидрида и поваренной соли крепкой серной кислотой с одновременной перегонкой образующегося треххлористого мышьяка:

$$As_2O_3 + 6NaCl + 3H_2SO_4 \rightarrow 2AsCl_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$$

Этим методом треххлористый мышьяк и был впервые получен еще Глаубером в середине XVIII столетия.

Технологическая схема производства треххлористого мышьяка по последнему методу состоит в следующем. В свинцовый с железным каркасом реактор *1* загружаются слоями белый мышьяк и поваренная соль. Реактор снабжен змеевиком для внутреннего обогрева глухим паром и холодильником *4*.



Фиг. 55. Схема производства треххлористого мышьяка.

1—реактор, *2*—мерник для H_2SO_4, *3*—мерник для воды, *4*—холодильник, *5*—смотровой фонарь, *6*—сепаратор, *7*—сборник для соляной кислоты, *8*—сборник для $AsCl_3$ сырца, *9*—мерник для H_2SO_4, *10*—мерник для $AsCl_3$, *11*—колонна для осушки, *12*—сборник готового продукта, *13*—сборник для отработанной H_2SO_4.

Вначале из специальных мерников *2*, *3* в реактор одновременно подаются серная кислота и вода. Реакция, таким образом, начинается в нижних слоях соли и белого мышьяка. В первое время нагрев производится лишь за счет тепла, получающегося при разбавлении серной кислоты. Затем подачей пара в змеевик температуру реакционной смеси подымают выше 100° и отгоняют образующийся треххлористый мышьяк в токе соляной кислоты. Конденсат поступает в сепаратор *6*, где разделяется на два слоя — верхний, состоящий из соляной кислоты, и нижний — из треххлористого мышьяка. Соляная

кислота и треххлористый мышьяк сливаются в предназначенные отдельно для каждого слоя сборники *7*, *8*. В дальнейшем сырой $AsCl_3$ подвергается осушке при помощи серной кислоты. Осушка производится в свинцовой колонне *11*, куда сверху из сборника через мерник *10* поступает $AsCl_3$. Навстречу треххлористому мышьяку, снизу колонны из специального мерника *9* подается серная кислота. Серная кислота, как более легкая жидкость ($d = 1{,}84$), всплывает вверх и в отработанном виде уходит в предназначенный для нее сборник *13*. В свою очередь, треххлористый мышьяк ($d = 2{,}2$), стекая вниз, отдает влагу серной кислоте и также поступает затем в специальный сборник готового продукта *12*.

$AsBr_3$ — трехбромистый мышьяк — твердое кристаллическое вещество с температурой плавления 33°. Температура его кипения равна 221°. $d = 3{,}54$. Трехбромистый мышьяк разлагается водой подобно хлориду и образует аналогичные продукты присоединения. Как и $AsCl_3$, трехбромистый мышьяк может быть получен сжиганием металлического мышьяка в парах брома или, еще лучше, постепенным прибавлением мелкораздробленного мышьяка в раствор брома в сероуглероде.

AsJ_3 — трехиодистый мышьяк — блестящие красные кристаллы с температурой плавления 146°, температурой кипения ~ 400°; $d = 4{,}4$. Трехиодистый мышьяк растворяется в воде и из нее же может быть перекристаллизован. Водяным паром AsJ_3 разлагается, а с аммиаком дает продукт присоединения.

Трехиодистый мышьяк получается путем сплавления в необходимых соотношениях мышьяка с иодом, прибавления порошка металлического мышьяка к раствору иода и реакцией треххлористого мышьяка с иодистоводородной кислотой.

Известно и иодпроизводное двухвалентного мышьяка As_2J_4. Оно может быть получено путем нагревания смеси мышьяка и иода, взятых в атомных соотношениях, при 230° в запаянных трубках. As_2J_4 получается также и в том случае, если раствор AsJ_3 в сероуглероде с порошкообразным мышьяком нагревать при 150° в запаянном сосуде:

$$2AsJ_3 + As \rightarrow 3AsJ_2$$

По окончании реакции As_2J_4 выкристаллизовывается из CS_2 в виде длинных, тонких призм. As_2J_4 растворяется в хлороформе, спирте и эфире и представляет собой очень реакционноспособное, легко окисляющееся вещество. В присутствии воды и при повышенной температуре оно распадается на металлический и трехвалентный мышьяк.

AsF_5 — пятифтористый мышьяк — газообразное вещество с температурой кипения минус 53° и температурой плавления минус 80°.

$AsCl_5$ —пятихлористый мышьяк — твердое вещество, растворяющееся в сероуглероде и эфире, откуда выкристаллизовывается в виде желтых призм. При температуре выше 40° он разлагается:

$$AsCl_5 \rightarrow AsCl_3 + Cl_2$$

Сернистые соединения мышьяка

Существуют следующие сульфиды мышьяка: As_4S_3; As_4S_4; As_2S_3; As_2S_5. Кроме того, известны соли сульфокислот — H_3AsS_3, H_3AsS_4, в которых сера может последовательно замещаться кислородом: H_3AsS_3O; $H_3AsS_2O_2$; H_3AsSO_3; H_3AsO_4.

As_4S_3 — твердое вещество желтого цвета.

As_4S_4 — кристаллы красного цвета, распространены в природе в виде минерала реальгара. При высокой температуре As_4S_4 плавится и переходит в парообразное состояние. As_4S_4 при сжигании на воздухе превращается в As_2O_3 и SO_2. Если подействовать на As_4S_4 кислородом при температуре ниже его воспламенения, то образуется только мышьяковистый ангидрид по уравнению:

$$6As_2S_2 + 3O_2 \rightarrow 4As_2S_3 + 2As_2O_3$$

Водородом дисульфид может быть восстановлен до металлического мышьяка:

$$2As_2S_2 + 4H_2 \rightleftarrows 4H_2S + 4As$$

Низшие сульфиды мышьяка получаются путем сплавления мышьяка или мышьяковистого ангидрида с серой в соответствующих точных соотношениях.

Трисульфид мышьяка — As_2S_3 — кристаллический продукт светложелтого цвета, также распространен в природе и называется аурипигментом. Трисульфид мышьяка в отсутствии кислорода плавится при температуре ~ 700°. При более высокой температуре он разлагается. Получается он осаждением сероводородом солей мышьяковистой кислоты.

Если насыщать сероводородом водный раствор свободного мышьяковистого ангидрида, то получается коллоидальный раствор As_2S_3. При дальнейшем добавлении As_2O_3 и последующем пропускании сероводорода концентрацию As_2S_3 в таком растворе можно значительно увеличить. Образующийся таким образом коллоидальный раствор As_2S_3 довольно устойчив даже при нагревании. При прибавлений соляной кислоты или какого-нибудь электролита происходит коагуляция. Трисульфид мышьяка — очень стойкое вещество, и концентрированная соляная кислота с ним не реагирует. Крепкой азотной кислотой он разрушается. Аналогично действуют концентрированная серная кислота и сплавление с $KHSO_4$.

Водородом, а также углем при высокой температуре трисульфид восстанавливается. При взаимодействии As_2S_3 с KCN образуется KCNS и свободный мышьяк.

As_2S_3 растворяется в сульфидах щелочных металлов с образованием солей сульфомышьяковых кислот. Щелочи и аммиак точно так же реагируют с As_2S_3. В этом случае наряду с солями сульфомышьяковых кислот получаются арсениты.

Трисульфид мышьяка может быть получен путем сплавления мышьяка с серой. Более удобным способом его получения является насыщение кислого раствора мышьяковистого ангидрида сероводородом, при котором выпадает трисульфид мышьяка в аморфном состоянии.

Высший сульфид мышьяка — пентасульфид AS_2S_5 — аморфное вещество; этот сульфид получается путем насыщения водного раствора мышьяковой кислоты сероводородом в слабокислой среде при 70°. Пентасульфид растворяется в сероуглероде.

Соли сульфомышьяковых кислот образуются путем сплавления сульфидов щелочных металлов с сульфидами мышьяка или при насыщении мышьяковой кислоты сероводородом. При быстром насыщении водного раствора мышьяковой кислоты получаются сульфомышьяковые кислоты следующего состава: H_3AsSO_3; $H_3AsS_2O_2$; H_3As_3O; H_3AsS_4. Последняя кислота распадается на As_2S_5 и H_2S.

Сырье для получения мышьяка. Мышьяк, как уже указывалось ранее, очень редко встречается в самородном виде. В природе он распространен, главным образом, в виде своих соединений с металлами и серой. Из имеющих промышленное значение мышьяксодержащих минералов в качестве исходных материалов для получения мышьяка и его соединений применяют:

1) самородный мышьяк,
2) арсенопирит (миспикель) — FeAsS,
3) мышьяковистое железо (леллингит) — $FeAs_2$,
4) реальгар — As_2S_2,
5) аурипигмент — As_2S_3.

Самородный мышьяк встречается в кристаллическом шифере и в промежуточных породах. В самородном мышьяке всегда присутствуют в качестве примесей некоторые другие вещества, по преимуществу сурьма, реже висмут, железо, серебро и золото. Кроме того, самородный мышьяк содержится в серебряных, свинцовых, никелевых и кобальтовых рудах некоторых месторождений.

Наиболее крупное промышленное значение как источник мышьяка имеют арсенопириты, или мышьяковые колчеданы, состав которых в большинстве соответствует:

$$2FeSAs = FeS_2 + FeAs_2$$

Арсенопириты содержат 40—44% As, 33—37% Fe и 19—22% S. Иногда в них железо частично заменено кобальтом. Арсенопириты довольно часто встречаются в серебряных, кобальтовых, никелевых, свинцовых, оловянных и медных рудах.

Мышьяковистое железо встречается реже арсенопирита. В виде примесей оно, однако, часто встречается в перечисленных выше рудах.

Иногда арсенопирит и мышьяковистое железо содержат золото и серебро, ради которых в этих случаях и ведется переработка таких руд, а белый мышьяк получается при этом как побочный продукт.

Реальгар — красное мышьяковое стекло, красный мышьяк, двусернистый мышьяк — и аурипигмент — желтое мышьяковое стекло, желтый мышьяк, трехсернистый мышьяк — встречаются в отложениях вулканического происхождения.

Помимо перечисленных минералов для получения мышьяка применяют мышьяксодержащие медные, свинцовые, никелевые, кобальтовые и оловянные руды. Кроме того, мышьяк извлекают как побочный продукт при обжиге медных руд из пыли обжиговых печей.

Самородный мышьяк, встречающийся редко, как источник мышьяка не имеет большого значения. Из собственно мышьяковых руд наибольшее значение имеют арсенопириты и мышьяковистое железо. Значительно менее распространены сернистые соединения мышьяка — реальгар и аурипигмент. Однако подавляющее количество мышьяка получается как побочный продукт металлургии цветных и драгоценных металлов, главным образом при переработке медных и свинцовых руд.

Добыча собственно мышьяковых руд производится во Франции, Германии, Швеции и некоторых других странах. Мышьяк в качестве побочного продукта при обработке руд цветных металлов получается в США, Франции, Мексике, Канаде, Японии и других странах.

Производство мышьяка стало особенно интенсивно развиваться в последние полтора-два десятка лет. Еще в конце 90-х годов побочно выделявшийся из мышьяковых руд цветных металлов мышьяк считался вредной примесью и выбрасывался за отсутствием применения. В 1913 году производство мышьяка составляло, как это видно из приводимой ниже табл. 102, уже 10 000 тонн. Спрос на мышьяк сильно повысился в военные годы в связи с применением мышьяковистых БХВ. После войны мышьяковистые препараты стали в больших количествах применять как средство для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве. Вполне точных данных, характеризующих мировую добычу мышьяка, не имеется. Некоторые авторы считают, что мировое производство белого мышьяка в разные годы выражалось приблизительно следующими цифрами:

Таблица 102

Годы	1913	1924	1925	В среднем за 1926—1928	1929	В среднем за 1930—1932
Тонны	10000	40000	30000	30000	45000	45000

По некоторым данным, производительность всех установок, как перерабатывающих чисто мышьяковые руды, так и получающих мышьяк в виде побочного продукта, определялась для 1924 года в 46 500 тонн белого мышьяка. Это количество распределялось между отдельными странами приблизительно следующим образом (в тоннах):

США	20000	Япония	3000
Мексика	6000	Франция	2500
Германия	4000	Бельгия	1500
Канада	3500	Греция	1000
Англия	3000	Прочие страны	2000

Приведенные данные, естественно, устарели, и можно предполагать, что в отдельных странах фактическое производство значительно больше мощности их установок в 1924 году. За последнее время, начиная с 1928 года, особенно с 1930 года, очень сильно возросла добыча мышьяка в Швеции, которая располагает в Болидене одним из наиболее крупных в мире месторождений мышьяксодержащей руды. Здесь добывается ежегодно от 400 000 до 500 000 тонн руды, содержащей в среднем 1,8% Cu, 29% S, 9,1% As, 20 *г* Au и 60 *г* Ag на одну тонну. Руда перерабатывается для извлечения, главным образом, золота и серебра, и в качестве побочного продукта получается мышьяк в количестве до 50 000 тонн. Это количество превышает всю годовую мировую потребность в мышьяке. Шведский мышьяк в настоящее время в продажу не поступает, а оставляется на хранение в специально построенных огромных складах.

Методы переработки мышьяковых руд. Металлический (серый) мышьяк обычно получается путем нагревания арсенопирита или мышьяковистого железа без доступа воздуха в муфельных печах. При этом происходит распад по следующей схеме:

$$\text{арсенопирита} — 2FeAs_2 + 2FeS_2 \rightarrow As_4 + 4FeS$$
$$\text{мышьяковистого железа} — FeAs_2 \rightarrow FeAs + As;$$

Во время процесса образуется сублимат металлического мышьяка и получается остаток, состоящий из сернистого железа или из смеси железа и мышьякового железа, который может быть еще использован как сырье для получения мышьяковистого ангидрида.

В Америке предложен способ, основанный на возгонке мышьяка из расплавленной руды в дуговой электрической печи в атмосфере инертного газа.

Можно также получать мышьяк и при окислительном обжиге мышьяксодержащих руд с последующим восстановлением мышьяковистого ангидрида, который нагревается с углем в муфельных печах. В этом случае большей частью получается продукт, сильно загрязненный возгоняющимся мышьяковистым ангидридом.

Металлический мышьяк — аморфный темносерый порошок с содержанием от 99,5 до 99,9% As. Он содержит в качестве примеси незначительное количество As_2O_3.

Важнейшим полупродуктом для изготовления всевозможных мышьяковых препаратов является мышьяковистый ангидрид, или белый мышьяк — As_2O_3. Он обычно получается окислительным обжигом

мышьяксодержащей руды, для чего применяются ретортные, муфельные, пламенные, ручные и механические печи.

Для улавливания получающегося при таком обжиге мышьяковистого ангидрида строятся пылеуловительные системы длиной иногда до 1000 метров. Они представляют собой систему кирпичных камер, а в конце — свинцовых каналов, охлаждаемых водой. Новейшие пылеуловительные установки снабжены электрическими камерами системы Коттреля, причем имеются установки «горячих» и «холодных» коттрелей. В горячих коттрелях температура держится выше температуры конденсации паров белого мышьяка и поэтому осаждается только пыль. В холодных коттрелях осаждается белый мышьяк. В таких камерах мышьяк извлекается почти полностью и продукт при этом получается достаточно чистым.

Получающийся при обжиге мышьяковых руд и колчеданов сырой продукт содержит от 40 до 90% As_2O_3. Этот продукт подвергают повторной возгонке и получают рафинированный сублимат с содержанием 99—99,8% As_2O_3. Печная пыль металлургических печей содержит обычно 15—25% As_2O_3, который загрязнен зольными веществами, сажей и металлическим мышьяком. Процентное содержание As_2O_3 в пыли зависит от состава руды, системы печи и методики обжига и улавливания. Осажденную печную пыль подвергают вторичному обжигу с применением фракционированного осаждения сублимата, которое достигается тем, что дымовые газы проходят через серию осадительных камер с последовательно убывающей температурой.

Получение мышьяковистого ангидрида из пыли, осаждающейся в каналах при обжиге медных руд, происходит на одном американском медеплавильном заводе следующим образом.

При обжиге концентратов с содержанием 1,6% мышьяка в дымовых каналах собирается пыль с содержанием 7,5—17,5% As_2O_3. Из этой пыли возгонкой получают белый мышьяк, для чего пыль подвергается обжигу в отражательных печах. Газы отражательных печей проходят пылеуловительную систему каналов длиной около 600 метров, затем установки Коттреля и выходят, наконец, в атмосферу. Главная установка Коттреля состоит из 20 отделителей-камер. В камерах подвешены листы волнистого железа, между которыми посредине протянуты ряды проволок. Установка работает под напряжением 45 000—50 000 вольт постоянного тока. Осевшая пыль с листов и проволок удаляется периодическим встряхиванием и содержит 25—35% As_2O_3. Эта пыль подвергается вторичной рафинировке в отражательной печи. Из печи газы выходят с температурой в 1000° и затем поступают в охлаждающую камеру, куда вбрызгивается вода, при этом часть мышьяковистого ангидрида выпадает в твердом виде. Увлажненные газы поступают затем в горячие и холодные коттрели. Газы, охлажденные до 200°, поступают в горячий коттрель, где конденсируется часть мышьяковистого ангидрида. Осажденная в горячем коттреле пыль содержит 70—75% As_2O_3. Из горячего коттреля газы поступают в холодный коттрель, где происходит конденсация оставшегося мышьяковистого ангидрида. Пыль из холодного коттреля содержит 80—85% As_2O_3. Собираемая в отделителях пыль возгоняется в особых печах при

650°, где содержание As_2O_3 возрастает до 90%. Эта пыль вновь подвергается возгонке в отражательной печи при 550°. Газы, выходящие из этой печи, конденсируются в целой серии камер. По мере прохождения газа через камеры его температура постепенно падает. Конденсация мышьяковистого ангидрида из газов начинается при 218°, большая же его часть осаждается в интервалах температур 180—120°. В камерах, расположенных вблизи печей, осаждается продукт с содержанием 95% As_2O_3. Масса имеет черный цвет и поэтому подвергается дополнительной возгонке. В следующих камерах осаждается наиболее чистый мышьяковистый ангидрид с содержанием 99,9% As_2O_3. Этот совершенно белого цвета продукт обладает кристаллической структурой.

Выходящий из камеры газ содержит некоторое количество мышьяковистого ангидрида, и потому для улавливания мельчайшей пыли имеется специальная камера с шерстяными мешками. Получающийся здесь продукт содержит 90% As_2O_3 и подвергается вторичной возгонке.

Мышьяковистый ангидрид, или белый мышьяк, в форме кристаллического порошка (так называемая мышьяковая мука) представляет собой почти химически чистый As_2O_3. Отличают рафинированный продукт с содержанием 99,5—99,9% As_2O_3 от неочищенного продукта, содержащего 94—96% As_2O_3.

Наряду с мышьяковой мукой имеется стекловидный белый мышьяк, получаемый конденсацией паров мышьяковистого ангидрида на горячих поверхностях.

2. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

Органические производные мышьяка принадлежат к числу веществ, не встречающихся в природе. Все они без исключения получены синтетическим путем. Впервые такое мышьяковое соединение было получено в 1760 году Кадэ. Перегоняя смесь мышьяковистого ангидрида и уксуснокислого калия, он получил тяжелую, самовоспламеняющуюся, обладающую неприятным запахом желтую жидкость, которая впоследствии получила название «жидкости Кадэ». В дальнейшем эта жидкость послужила предметом многочисленных исследований, из которых нужно отметить работы Бунзена в 1837—1842 годах. Эти работы, а также исследования Байера, относящиеся к 70-м годам прошлого столетия, составили эпоху в изучении мышьяковистых соединений и сыграли громадную роль в выработке теоретических взглядов на строение углеродистых соединений вообще.

Из работ, посвященных исследованию алифатических мышьяковых органических соединений, нужно отметить открытие Г. Мейером в 1883 году доступного метода получения этих соединений действием галоидалкилов на арсениты.

Первое ароматическое мышьяковое вещество было получено Бешаном нагреванием анилина с мышьяковой кислотой. После него в этой области работали Михаэлис с сотрудниками, которые получили довольно большое число таких соединений и разработали новые методы их получения. Чрезвычайно большое значение для химии ароматических мышьяковых соединений имели работы в этой области

Эрлиха, связанные с изучением терапевтического действия этих соединений. Его работы, начатые в 1903 году и проводившиеся систематически довольно продолжительное время, привели к синтезу огромного количества новых веществ, из которых такие препараты, как сальварсан и неосальварсан, нашли широкое применение в медицинской практике.

Наконец в 1912 году Бартом был разработан новый и более доступный метод арсенирования ароматических соединений.

Во время мировой войны и в послевоенный период исследования в области мышьякорганических соединений продолжались весьма интенсивно и были направлены, главным образом, в сторону использования такого рода веществ для военно-химических целей. К этому периоду относится, например, синтез таких веществ, как люизит и адамсит.

Мышьякорганические соединения можно представить как производные соответствующих неорганических веществ, содержащих трех- или пятивалентный атом мышьяка. Таким образом можно получить производные AsH_3, $AsCl_3$, As_2O_3 и мышьяковой кислоты. В этих соединениях любые органические радикалы непосредственно связаны с атомом мышьяка.

Мышьякорганические соединения различаются по числу связанных с мышьяком радикалов и называются первичными, если атом мышьяка связан только с одним, вторичными — с двумя и третичными — с тремя радикалами. Кроме того, имеются арсониевые соединения типа R_4AsCl, подобно R_4NCl — производным аммония.

Арсины

Органические производные мышьяковистого водорода носят общее название а р с и н о в.

П е р в и ч н ы е ж и р н ы е а р с и н ы $R — AsH_2$ представляют собой сильно ядовитые, неприятно пахнущие, очень легко окисляющиеся бесцветные жидкости (за исключением первого представителя — газообразного вещества), плохо растворимые в воде. Они хорошо растворяются в органических растворителях — в спирте и эфире.

По своим химическим свойствам первичные арсины, в противоположность соответствующим аминам, почти не обладают основными свойствами. Некоторое исключение составляет этиларсин, который с серной кислотой дает легко разлагающуюся водой соль.

Первичные арсины, как, впрочем, и другие арсины, обладают большим сродством к кислороду и окисляются даже на воздухе, иногда самовоспламеняясь. Разбавленная азотная кислота, а также азотно кислое серебро окисляют первичные арсины до алкилмышьяковой кислоты $R—As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$.

Концентрированная же HNO_3 разлагает их таким образом, что алкильные группы превращаются в соответствующие жирные кислоты или CO_2, а мышьяк — в мышьяковую кислоту.

Свободные галоиды вступают во взаимодействие с первичными арсинами, причем при смешении с свободным хлором происходит вспышка, если же реакцию вести в растворителе, то получаются алкилдихлорарсины, вероятно, по такому уравнению:

$$R — AsH_2 + X_2 \rightarrow R — AsHX + HX$$
$$R — AsHX + X_2 \rightarrow R — AsX_2 + HX$$

Аналогичным образом реагируют бром и иод в спиртовой среде. Влажный бром при нагревании окисляет первичные арсины до оксидов, а затем до мышьяковых кислот.

При нагревании первичных арсинов с галоидными алкилами в запаянной трубке происходит образование арсониевых соединений. Так, метиларсин при 110° дает с иодистым метилом тетраметиларсоний-иодид по уравнению:

$$CH_3 \cdot AsH_2 + 3CH_3J \rightarrow (CH_3)_4AsJ + 2HJ$$

Первичные арсины реагируют при высокой температуре с серой и с сероводородом по уравнениям:

$$R — AsH_2 + S_2 \rightarrow R — AsS + H_2S$$
$$R — AsH_2 + H_2S \rightarrow R — AsS + 2H_2$$

Общим способом получения первичных арсинов является восстановление соответствующих хлоридов, оксидов и мышьяковых кислот при помощи амальгамированной или платинированной цинковой пыли и соляной кислоты в спиртовой среде.

Первый представитель жирных арсинов — метиларсин CH_3AsH_2 — газообразное вещество с температурой кипения + 2° при $p = 750$ *мм*. Он обладает неприятным запахом, в воде плохо растворим, хорошо растворяется в спирте, эфире, сероуглероде. Метиларсин обнаруживает еле заметные основные свойства, реагируя очень медленно при слабом разбавлении и при обычной температуре с хлористым водородом. На воздухе он дымит, довольно легко окисляется, но самопроизвольно не воспламеняется. Если смесь метиларсина с чистым кислородом удержать некоторое время над ртутью, то довольно быстро получается метиларсиноксид, который при дальнейшем стоянии окисляется до метилмышьяковой кислоты:

$$CH_3 — AsH_2 + O_2 \rightarrow CH_3 — AsO + H_2O$$

$$CH_3AsO + O + H_2O \rightarrow CH_3 — As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Если нагревать метиларсин в запаянной трубке, наполненной углекислым газом, при 310°, то происходит распад его с образованием метана, металлического мышьяка и водорода:

$$2CH_3AsH_2 \rightarrow 2CH_4 + 2As + H_2$$

Метиларсин получается обычным путем — восстановлением метилмышьяковой кислоты.

П е р в и ч н ы е а р о м а т и ч е с к и е а р с и н ы представляют собой, за исключением простейших своих представителей, твердые вещества. Как и жирные арсины, они обладают неприятным запахом, нерастворимы в воде и хорошо растворяются в органических растворителях. В противоположность соответствующим жирным соединениям, первичные ароматические арсины совершенно не обнаруживают основных свойств. Они легко окисляются, и в зависимости от применяемого окислителя могут быть получены различные соединения. Так, при окислении воздухом или слабой азотной кислотой получаются арсеносоединения или арсиноксиды:

$$2C_6H_5AsH_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5As{=}As — C_6H_5 + 2H_2O$$
$$C_6H_5AsH_2 + O_2 \rightarrow C_6H_5AsO + H_2O$$

Если их окислить крепкой азотной кислотой, то образуются ароматические мышьяковые кислоты:

$$2C_6H_5AsH_2 + 3O_2 \rightarrow 2C_6H_5As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$$

Хлор и бром при низких температурах вытесняют в первичных ароматических арсинах водород, находящийся у мышьяка, по следующей схеме:

1. $C_6H_5AsH_2 + 2Cl_2 \rightarrow 2HCl + C_6H_5AsCl_2$
2. $C_6H_5AsH_2 + 2Br_2 \rightarrow 2HBr + C_6H_5AsBr_2$

При избытке галоида получаются арсинтетрахлориды:

$$C_6H_5AsH_2 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_5AsCl_4 + 2HCl$$

Первичные ароматические арсины вследствие большой подвижности водорода реагируют с арсиноксидами и хлоридами, давая арсеносоединения:

$$R{-}AsH_2 + R - AsO \rightarrow R - As{=}As - R + H_2O$$
$$R{-}AsH_2 + R - AsCl_2 \rightarrow R - As{=}As - R + 2HCl$$

Подобно первичным ароматическим аминам, эти арсины вступают в реакцию конденсации с альдегидами. Если при низкой температуре первичный ароматический арсин энергично встряхивать с избытком альдегида в присутствии небольших количеств соляной кислоты, то быстро протекает такая реакция:

$$R - AsH_2 + 2C_2H_5 - C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \longrightarrow R - As\,[CH(OH)\cdot C_2H_5]_2$$

Если же смесь первичного ароматического арсина и альдегида жирного ряда оставить стоять при обыкновенной температуре на один или несколько дней в присутствии безводного хлористого водорода, то реакция идет таким образом:

$$2R - AsH_2 + 4CH_3 - C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \longrightarrow R - As\begin{matrix}O - CH\\CH - O\end{matrix}\begin{matrix}CH_3\\|\\CH\\|\\CH_3\end{matrix}As - R + 2CH_3{-}CH_2OH$$

В присутствии катализаторов при повышенной температуре альдегиды восстанавливают первичные ароматические арсины в соответствующие арсеносоединения:

$$2R - AsH_2 + 2CH_3 - C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \longrightarrow R - As{=}As - R + 2CH_3 - CH_2OH$$

Первичные ароматические арсины получаются восстановлением соответствующих мышьяковых кислот, оксидов и арсеносоединений водородом в момент выделения в кислой среде:

1. $$R - As\begin{matrix}O\\OH\\OH\end{matrix} + 3H_2 \longrightarrow R - AsH_2 + 3H_2O$$
2. $$R{-}AsO + 2H_2 \rightarrow R - AsH_2 + H_2O$$
3. $$R{-}As{=}As - R + 2H_2 \rightarrow 2R - AsH_2$$

Фениларсин $C_6H_5AsH_2$ — бесцветная жидкость с температурой кипения 148° при 760 *мм*. Он хорошо растворяется в спирте, эфире и сероуглероде, окисляется на воздухе с образованием арсенобензола, фениларсиноксида и фенилмышьяковой кислоты. Если фениларсин нагревать в запаянной трубке, наполненной углекислым газом, до 240°, то он распадается по следующему уравнению:

$$3C_6H_5AsH_2 \rightarrow (C_6H_5)_3As + As_2 + 3H_2$$

Вторичные арсины жирного ряда в отличие от первичных арсинов обладают уже ясно выраженными щелочными свойствами. Диметиларсин, например,—настолько сильное основание, что с серной кислотой он дает хорошо кристаллизующуюся соль $(CH_3)_2AsH \cdot H_2SO_4$.

Эти арсины довольно энергично реагируют с различными неорганическими и органическими веществами, кислородом, серой, галоидами, галоидоводородными кислотами, хлоридами тяжелых металлов и галоидными алкилами. Они являются, таким образом, более реакционноспособными соединениями, чем соответствующие первичные арсины.

При взаимодействии вторичных жирных арсинов с галоидами происходит образование галоидарсинов. Избыток галоида может затем присоединяться к галоидному арсину с образованием арсинтрихлорида:

$$(R)_2AsH + Cl_2 \rightarrow (R)_2AsCl + HCl$$
$$(R)_2AsCl + Cl_2 \rightarrow (R)_2AsCl_3$$

Галоидоводородные кислоты образуют с вторичными арсинами непрочные соли, которые могут в дальнейшем распадаться на галоидный арсин и водород:

$$(R)_2AsH + HCl \rightarrow (R)_2AsH \cdot HCl \rightarrow (R)_2AsCl + H_2$$

Вторичные арсины характеризуются большим сродством к кислороду, которое в арсинах обычно возрастает по мере увеличения количества радикалов. На воздухе эти соединения самопроизвольно воспламеняются, и в зависимости от количества участвующего в реакции кислорода образуется арсеносоединение, оксид или мышьяковая кислота.

Вторичные арсины получаются точно таким же образом, как и первичные, т. е. восстановлением вторичных арсиноксидов, мышьяковых кислот и галоидарсинов:

$$[(R)_2As]_2O + 2H_2 \rightarrow 2(R)_2AsH + H_2O$$
$$(R)_2As\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + 2H_2 \rightarrow (R)_2AsH + 2H_2O$$
$$(R)_2AsX + H_2 \rightarrow (R)_2AsH + HX$$

Диметиларсин $(CH_3)_2AsH$ представляет собой бесцветную подвижную жидкость с температурой кипения 35,6° при 747 *мм*. Он обладает характерным какодиловым запахом и смешивается во всех отношениях со спиртом, эфиром, хлороформом, сероуглеродом и бензолом. На воздухе диметиларсин самопроизвольно воспламеняется и горит характерным для мышьяка бело-голубым пламенем. Азотная кислота, а также водный раствор иода окисляют диметиларсин до какодиловой кислоты:

$$(CH_3)_2AsH + 4HNO_3 \rightarrow (CH_3)_2As\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + 4NO_2 + 2H_2O$$
$$(CH_3)_2AsH + 2J_2 + 2H_2O \rightarrow (CH_3)_2As\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} + 4HJ$$

Диметиларсин является хорошим восстанавливающим средством. Он выделяет металлическое серебро из растворов азотнокислого серебра и восстанавливает хлорную ртуть до металлической ртути:

$$2(CH_3)_2AsH + 2AgNO_3 \rightarrow [(CH_3)_2As]_2O + 2NO_2 + H_2O + 2Ag$$
$$(CH_3)_2AsH + HgCl_2 \rightarrow (CH)_3AsCl + Hg + HCl$$

Хлористый какодил при взаимодействии с диметиларсином образует какодил:

$$(CH_3)_2AsCl + (CH_3)_2AsH \rightarrow (CH_3)_2As - As(CH_3)_2 + HCl$$

Вторичные ароматические арсины в чистом виде получаются с большим трудом, и в настоящее время изучено только одно соединение этого ряда—дифениларсин—$(C_6H_5)_2AsH$. Он представляет собой бесцветное, прозрачное масло с температурой кипения 174° при 25 *мм*, нерастворимое в воде, но хорошо растворяющееся в органических растворителях. На воздухе дифениларсин окисляется в белую твердую массу, состоящую из дифенилмышьяковистой кислоты и дифениларсиноксида. Бром и иод дают с дифениларсином дифенилбромарсин и дифенилиодарсин:

$$(C_6H_5)_2AsH + Br_2 \rightarrow (C_6H_5)_2AsBr + HBr$$
$$(C_6H_5)_2AsH + J_2 \rightarrow (C_6H_5)_2AsJ + HJ$$

Третичные жирные арсины представляют собой бесцветные жидкости с неприятным запахом, хорошо растворяющиеся в спирте и эфире. Они обладают сильными основными свойствами и с соляной кислотой образуют очень устойчивые на воздухе, но разлагаемые водой соли $R_3As \cdot HCl$. С галоидами, серой и кислородом они энергично реагируют с образованием соответствующих хлоридов, оксидов и сульфидов, а с галоидными алкилами дают арсониевые соединения.

Третичные арсины могут быть получены:

1) действием магний- или цинкорганических соединений на треххлористый мышьяк:

1. $$3ZnR_2 + 2AsCl_3 \rightarrow 3ZnCl_2 + 2(R)_3As$$
2. $$3RMgCl + AsCl_3 \rightarrow (R)_3As + 3MgCl_2$$

2) реакцией первичных или вторичных галоидных арсинов с цинкорганическими соединениями:

$$1.\ R \cdot AsX_2 + Zn(R)_2 \rightarrow (R_3)As + ZnX_2$$
$$2.\ 2(R)_2AsX + Zn(R)_2 \rightarrow 2(R)_3As + ZnX_2$$

Кроме того, можно получать третичные арсины перегонкой смеси тетразамещенных арсониевых соединений с едким калием:

$$(R)_4AsX + KOH \rightarrow (R)_3As + KX + R - OH$$

Триметиларсин $(CH_3)_3As$ — бесцветная жидкость с температурой кипения 100°. С раствором сулемы триметиларсин дает хорошо кристаллизующуюся двойную соль $(CH_3)_3As \cdot HgCl_2$, а при реакции с бромом в эфирном растворе образуется триметиларсиндибромид — $(CH_3)_3AsBr_2$.

Жирно-ароматические третичные арсины представляют собой бесцветные жидкости, хорошо растворяющиеся в органических растворителях. Большинство этих веществ обладает нейтральными свойствами, и только некоторые из них являются основаниями. Смешанные жирно-ароматические арсины присоединяют галоиды и галоидные алкилы, давая третичные арсиндихлориды и арсониевые соединения.

Чисто ароматические третичные арсины — вещества кристаллические, более или менее растворимые в органических растворителях, и в отличие от соответствующих жирных соединений совершенно не обладают щелочными свойствами. Они образуют двойные соли с хлоридами ртути, золота и платины и присоединяют галоиды и галоидные алкилы, давая третичные арсиндихлориды и арсониевые соединения. Третичные ароматические арсины реагируют с монохлористой серой в индиферентном растворителе, образуя продукт присоединения $R_3 - As\begin{matrix}Cl\\S-S-Cl\end{matrix}$

который разлагается водой по уравнению:

$$R_3-AsS_2Cl_2 + H_2O \rightarrow R_3AsO + 2HCl + S_2$$

При нагревании третичных ароматических арсинов с треххлористым мышьяком происходит образование первичных и вторичных галоидных арсинов:

$$R_3As + AsCl_3 \rightarrow R - AsCl_2 + (R)_2AsCl$$
$$(R)_3As + 2AsCl_3 \rightarrow 3R - AsCl_2$$

Ароматические третичные арсины получаются:

1) взаимодействием галоидопроизводных ароматических углеводородов, треххлористого мышьяка и металлического натрия в эфирном растворе:

$$3R-Cl + AsCl_3 + 6Na \rightarrow 6NaCl + (R)_3As$$

2) действием на треххлористый мышьяк ароматических магнийорганических соединений:

$$3RMgCl + AsCl_3 \rightarrow 3MgCl_2 + (R)_3As$$

3) конденсацией ароматическихуглеводородов с треххлористым мышьяком в присутствии безводного треххлористого алюминия:

$$3RH + AsCl_3 \rightarrow 3HCl + R_3As$$

4) нагреванием первичных ароматических арсиноксидов:

$$3RAsO \rightarrow R_3As + As_2O_3$$

5) восстановлением третичных арсиноксидов водородом в ледяной уксусной кислоте:

$$R_3AsO + H_2 \rightarrow H_2O + R_3As$$

Галоидарсины

Эти соединения можно представить как производные треххлористого мышьяка, у которого один или два галоида замещены органическими радикалами.

Первичные жирные галоидарсины $R - AsCl_2$ представляют собой жидкости, плохо растворимые в воде. Они хорошо растворяются в органических растворителях. Подобно треххлористому мышьяку, являющемуся хлорангидридом мышьяковистой кислоты, их можно рассматривать как хлорангидриды соответствующих алкилмышьяковистых кислот. Первичные галоидарсины поэтому достаточно быстро гидролизуются водой и щелочами, переходя в соответствующие ангидриды этих кислот — оксиды:

$$R-AsCl_2 + H_2O \rightarrow 2HCl + R - AsO$$

Водородом они легко восстанавливаются в соответствующие арсины, а с сероводородом образуют сульфиды:

$$R-AsCl_2 + 2H_2 \rightarrow R - AsH_2 + 2HCl$$
$$R-AsCl_2 + H_2S \rightarrow R - AsS + 2HCl$$

Окислители легко переводят первичные галоидарсины в алкилмышьяковые кислоты:

$$R-AsCl_2 + 2H_2O + O \rightarrow R - As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix} + 2HCl$$

Галоиды присоединяются к первичным галоидным арсинам, которые превращаются, таким образом, в арсинтетрахлориды:

$$R - AsCl_2 + Cl_2 \rightarrow R - AsCl_4$$

Первичные ароматические галоидарсины обычно представляют собой бесцветные жидкости. Высшие члены этого ряда — твердые, хорошо кристаллизующиеся из различных органических растворителей вещества. Эти соединения очень плохо растворяются в воде. Водой, водными растворами щелочей и углекислых солей они очень медленно превращаются в арсиноксиды.

Вторичные жирные галоидарсины представляют собой маслянистые жидкости с неприятным запахом. В чистом виде они обычно получаются путем перегонки в вакууме в атмосфере инертного газа. Эти вещества нерастворимы в воде, растворяются в органических растворителях и на воздухе быстро окисляются. При нагревании этих соединений в запаянной трубке с галоидными алкилами образуются тетразамещенные арсониевые соединения.

Ароматические вторичные галоидарсины — вещества кристаллические и водными растворами щелочей заметно гидролизуются, давая соответствующие арсиноксиды или соли мышьяковистых кислот:

$$1.\ 2R_2AsX + Na_2CO_3 \rightarrow [(R)_2As]_2O + NaX + CO_2$$
$$2.\ R_2AsX + 2NaOH \rightarrow R_2AsONa + NaX + H_2O$$

Более подробная характеристика соединений этой группы дана при рассмотрении отдельных представителей, являющихся боевыми химическими веществами.

Арсиноксиды

Оксиды мышьякорганических соединений являются производными мышьяковистого ангидрида. Для жирных соединений производные мышьяковистой кислоты в свободном виде не существуют, и в момент выделения, как и сама мышьяковистая кислота, они теряют воду и превращаются в соответствующие арсиноксиды; их можно поэтому рассматривать как ангидриды алкилмышьяковистых кислот.

Арсиноксиды обычно получаются:

1) омылением первичных галоидарсинов едкими щелочами или углекислыми солями:

$$1.\ R-AsCl_2 + 2KOH \rightarrow R - AsO + 2KCl + H_2O$$
$$2.\ R-AsCl_2 + K_2CO_3 \rightarrow R - AsO + 2KCl + CO_2$$

2) восстановлением мышьяковых кислот сернистым ангидридом:

$$R - As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix} + O_2 \rightarrow H_2SO_4 + R - AsO$$

окислением первичных арсинов:

$$R - AsH_2 + O_2 \rightarrow R - AsO + H_2O$$

Первичные ароматические арсиноксиды представляют собой белые кристаллические вещества, не растворяющиеся в воде. Они хорошо растворяются в органических растворителях, хуже—в спирте; растворяются как в щелочах, так и в крепких кислотах. Несколько хуже их растворимость в аммиаке и углекислых солях.

Первичным ароматическим арсиноксидам приписывают окисное строение $R - AsO$. Вещества, соответствующие мышьяковистой кислоте, с формулой $R{-}As\langle^{OH}_{OH}$, неизвестны, получены лишь их эфиры действием алкоголята натрия на первичные галоидарсины:

$$R - AsCl_2 + 2RONa \rightarrow R - As(OR)_2 + 2NaCl$$

Действием соляной кислоты арсиноксиды превращаются в галоидарсины:

$$R - AsO + 2HCl \rightarrow R - AsCl_2 + H_2O$$

Если арсиноксиды нагревать выше температуры их плавления, то происходит распад по уравнению:

$$3R\,AsO \rightarrow R_3As + As_2O_3$$

Окислители переводят их в мышьяковые кислоты, а восстановители—в арсеносоединения:

$$1.\ R - AsO + O + H_2O \rightarrow R - As\begin{matrix}\nearrow O\\ -OH\\ \searrow OH\end{matrix}$$

$$2.\ 2R{-}AsO + H_2 \rightarrow R - As{=}As{-}R + H_2O$$

Вторичных жирных арсиноксидов известно немного. Диметиларсиноксид или окись какодила, входит в состав так называемой жидкости Кадэ.

Вторичные ароматические арсиноксиды представляют собой, за очень небольшим исключением, твердые кристаллические вещества. Большинство этих соединений существует в оксидной форме: $[(R)_2As]_2O$.

Кроме того, получены эфиры гидрокисей арсинов $R_2As - OR$. Соединения, имеющие в ядре отрицательные заместители NO_2, $COOH$, существуют и в форме, соответствующей мышьяковистой кислоте: $R_2As - OH$.

Арсеносоединения

Если первичные жирные мышьяковые кислоты восстанавливают гипофосфористой кислотой в присутствии H_2SO_4, то образуются вещества, имеющие строение $R - As{=}As - R$ и получившие название арсеносоединений. Таким образом можно из метилмышьяковой кислоты получить арсенометан:

$$2CH_3As\begin{matrix}\nearrow O\\ -OH\\ \searrow OH\end{matrix} + 4HPO_2 + 2H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 + CH_3As{=}As - CH_3$$

Это очень непрочное соединение, представляющее собой светложелтое масло с температурой кипения 190° при 13 *мм*. Арсенометан очень чувствителен к кислороду, а с галоидами дает метилдихлорарсин.

Арсенометан очень легко полимеризуется и дает твердый полимер $(CN_3As)_x$, строение которого предполагалось таким:

$$\begin{matrix} CH_3 - As - As - CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3 - As - As - CH_3 \end{matrix}$$

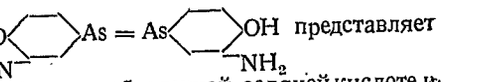
В настоящее время считают, что полимер арсенометана является пентаметиларсином $(CH_3As)_5$.

Очень большое значение благодаря своему терапевтическому действию имеют арсеносоединения ароматического ряда, очень подробно и систематически изученные Эрлихом и его сотрудниками. Первичные ароматические арсеносоединения не имеющие заместителей в ядре, представляют собой кристаллические вещества не растворяющиеся в воде, кислотах и щелочах. Они медленно окисляются на воздухе, сильными окислителями превращаются в мышьяковые кислоты, а при взаимодействии с хлором образуют соответствующие галоидарсины:

$$R - As{=}As - R + 2Cl_2 \rightarrow 2R - AsCl_2$$

Арсеносоединения, имеющие заместители в бензольном ядре, в большинстве случаев представляют собой аморфные вещества, нерастворимые в воде и обычных органических растворителях. Ароматические арсеносоединения, так же как и жирные, получаются обычно восстановлением ароматических мышьяковых кислот гипофосфористой кислотой или гипосульфитом натрия $Na_2S_2O_4$.

Арсенобензол $C_6H_5 - As{=}As - C_6H_5$ — кристаллическое вещество с температурой плавления 208°.



33′-диамино-44′-диоксиарсенобензол $HO\langle{}^{H_2N}_{}\rangle As = As\langle{}^{NH_2}_{}\rangle OH$ представляет собой светложелтый порошок, растворяющийся в разбавленной соляной кислоте и в растворах щелочей. Солянокислая соль этого соединения $HO(NH_2 \cdot HCl) \cdot C_6H_3 \cdot As = As \cdot C_6H_3(NH_2 \cdot HCl)OH$ — препарат, известный под названием сальварсана «606» — также светложелтый порошок, хорошо сохраняющийся в вакууме или в инертном газе. Он растворяется в воде и в метиловом спирте, а из водных растворов щелочами выделяется в виде свободного основания. Как и другие арсеносоединения, сальварсан довольно быстро окисляется на воздухе, что является его главным недостатком. Более устойчивым продуктом является неосальварсан— $HO(NH_2)C_6H_3 \cdot As{=}AsC_6H_3 \cdot (NH \cdot CH_2OSONa)OH \cdot 2H_2O$, — получающийся присоединением формальдегидсульфоксилата к диаминодиоксиарсенобензолу и представляющий собой желто-оранжевый порошок, легко растворяющийся в воде.

Тетраалкилдиарсины (какодилы) $R_2As{-}AsR_2$ — маслянистые жидкости, окисляющиеся на воздухе. Они получаются путем нагревания вторичных галоидных арсинов с цинком:

$$2R_2AsCl + Zn \rightarrow R_2As - As - R_2 + ZnCl_2$$

и восстановлением вторичных мышьяковых кислот гипофосфористой кислотой.

Ароматические тетраарилдиарсины получаются таким же образом, как и жирные соединения. Они представляют собой кристаллические вещества и кислородом воздуха окисляются в соответствующие арсиноксиды.

Триалкиларсиноксиды R_3AsO получаются в том случае, если третичный арсин оставляют стоять на воздухе. Они обладают слабощелочными свойствами. Триметил и триэтиларсиноксид образуют с азотной кислотой азотнокислые соли. Соответствующие соединения ароматического ряда могут существовать в двух формах:

$$R_3As\langle^{OH}_{OH} \quad \text{и} \quad R_3AsO$$

Диоксисоединения получаются омылением дихлоридов R_3AsCl_2 щелочью:

$$R_3AsCl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + R_3As\langle^{OH}_{OH}$$

Соединения в окисной форме получаются путем обезвоживания диоксипроизводных или обработкой третичных арсинов монохлористой серой с последующим разложением полученного продукта водой:

$$1.\ R_3As\langle^{OH}_{OH} - H_2O \rightarrow R_3AsO$$

$$2.\ R_3As + S_2Cl_2 \rightarrow R_3 - As\langle^{Cl}_{S-S-Cl}$$

$$3.\ R_3 - As\langle^{Cl}_{S-S-Cl} + H_2O \rightarrow R_3AsO + 2HCl + 2S$$

Окиси ароматических третичных арсинов — белые кристаллические вещества, растворимые в спирте. Они обладают основными свойствами и образуют соли с азотной кислотой.

Производные пятихлористого мышьяка. Для пятивалентного мышьяка существуют еще органические производные $AsCl_5$.

Первичные жирные соединения этого ряда $R — AsCl_4$ — вещества непрочные и при комнатной температуре разлагаются. Они сохраняются при температуре минус 10°.

Соответствующие ароматические соединения являются более прочными веществами. Они также получаются галоидированием первичных галоидарсинов:

$$R — AsCl_2 + Cl_2 \rightarrow R — AsCl_4$$

Иногда ароматические тетрахлориды мышьяка могут быть получены хлорированием арсеносоединений.

Ароматические арсинтетрахлориды в большинстве случаев представляют собой кристаллические вещества, которые разлагаются водой и дают соответствующие мышьяковые кислоты, образуя в качестве промежуточного вещества оксихлориды:

1. $R — AsCl_4 + H_2O \rightarrow R — As(=O)Cl_2 + 2HCl$

2. $R — As(=O)Cl_2 + 2H_2O \rightarrow R — As(=O)(OH)_2 + 2HCl$

При нагревании ароматические тетрахлориды мышьяка разлагаются по уравнению:

$$R — AsCl_4 \rightarrow RCl + AsCl_3$$

Оксихлориды могут быть также получены и хлорированием ароматических арсиноксидов.

$$R — AsO + Cl_2 \rightarrow R — As(=O)Cl_2$$

При нагревании они распадаются: $R — As(=O)Cl_2 \rightarrow RCl + AsOCl$.

Вторичные соединения R_2AsCl_3 представляют собой даже в жирном ряду более прочные соединения. Вторичные ароматические арсинтрихлориды представляют собой твердые вещества, разлагающиеся водой по уравнению:

$$R_2AsCl_3 + 2H_2O \rightarrow R_2As(=O)(OH) + 3HCl$$

Вторичные ароматические арсиноксиды присоединяют хлор и превращаются в оксихлориды, которые разлагаются водой, давая мышьяковые кислоты:

$$[R_2As]_2O + 2Cl_2 \rightarrow [R_2AsCl_2]_2O$$

$$[R_2AsCl_2]_2O + 3H_2O \rightarrow 2R_2As(=O)(OH) + 4HCl$$

Третичные жирные арсиндихлориды R_3AsX_2 получаются:

1) действием галоидоводородных кислот на соответствующие третичные арсиноксиды:

$$R_3AsO + 2HCl \rightarrow R_3AsCl_2 + H_2O$$

2) обработкой третичных арсиносульфидов хлористоводородной кислотой:

$$R_3AsS + 2HCl \rightarrow R_3AsCl_2 + H_2S$$

3) хлорированием третичных арсинов:

$$R_3As + Cl_2 \rightarrow R_3AsCl_2$$

Они представляют собой твердые вещества, легко гидролизующиеся водой; при перегонке разлагаются по уравнению:

$$R_3AsCl_2 \rightarrow R_2AsCl + R — Cl$$

Третичные арсины присоединяют бромциан:

$$R_3As + BrCN \rightarrow R_3As(Br)(CN)$$

Продукт присоединения при нагревании отщепляет бромистый алкил, а при смешении с водой выделяются синильная кислота и третичный оксигалоидарсин:

1. $R_3As(Br)(CN) \rightarrow R_2AsCN + RBr$

2. $R_3As(Br)(CN) + H_2O \rightarrow HCN + R_3As(Br)(OH)$

Арсониевые соединения

Подобно азотсодержащим аммониевым соединениям, производные мышьяка образуют так называемые арсониевые соединения с пятивалентным атомом мышьяка — R_4Asx. Эти соединения растворяются в воде и в водных растворах, ионизированы на $[R_4As]^+$ с положительным зарядом и x^- с отрицательным зарядом. Если водный раствор тетразамещенного арсонийгалогенида взболтать с водной окисью серебра, то получается свободное тетразамещенное арсониевое основание с сильно щелочными свойствами:

$$R_4AsJ + AgOH \rightarrow AgJ + R_4AsOH$$

Тетразамещенное арсониевое основание поглощает из воздуха углекислоту, а при нагревании оно распадается по следующему уравнению:

$$R_4AsOH \rightarrow R_3As + R — OH$$

Галоидные соли тетразамещенных оснований — довольно прочные вещества. Водными щелочами они не разлагаются. Распад происходит лишь при перегонке с твердыми щелочами; при этом выделяются третичные арсины. Эти соединения получаются:

1) нагреванием в запаянном сосуде металлического мышьяка с иодистым алкилом:

$$4RJ + 2As \rightarrow R_4AsJ + AsJ_3$$

2) взаимодействием первичных арсинов с галоидными алкилами:

$$R — AsH_2 + 3R'J \rightarrow RR'_3AsJ + 2HJ$$

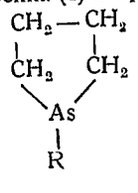
3) нагреванием арсеносоединений с галоидными алкилами:

$$R — As=As — R + 3RJ \rightarrow R_4AsJ + RAsJ_2$$

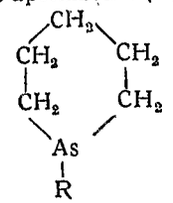
Гетероциклические мышьяковистые соединения

Имеются также мышьякорганические соединения, содержащие атом мышьяка в цикле. Из моноциклических соединений подобного рода известны производные циклотетраметиленарсина (I) и производные арсепидина (II) такого строения:

(I)



(II)



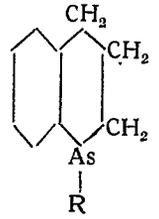
где R является жирным или ароматическим радикалом. Они представляют собой жидкости с неприятным запахом.

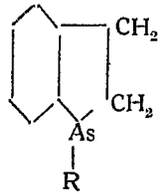
Эти соединения могут быть получены путем конденсации первичного дихлорарсина с 1-, 4-дибромбутаном или 1-, 5-дихлорпентаном. Конденсация проводится или действием металлического натрия или при помощи реакции Гриньяра:

1. CH_2-CH_2Br / CH_2-CH_2Br $+ R-AsCl_2 + 4Na \rightarrow 2NaCl + 2NaBr +$ CH_2-CH_2 / CH_2-CH_2 $>As-R$

2. CH_2-CH_2MgCl / CH_2 / CH_2-CH_2MgCl $+ R-AsCl_2 \rightarrow 2MgCl_2 +$ CH_2-CH_2 / CH_2 / CH_2-CH_2 $>As-R$

Изучены также мышьяковистые гетероциклы с конденсированными ядрами – аналоги тетрагидрохинолина (I), дигидроиндола (II):

(I) 

(II) 

Соединения (I) и (II) являются третичными арсинами. Практический интерес представляют наиболее доступные мышьяковистые гетероциклы, содержащие три конденсированных шестичленных ядра, описанные более подробно в разделе «Адамсит».

3. МЕТИЛДИХЛОРАРСИН

Метилдихлорарсин обладает общеядовитым, раздражающим и кожным действием. Это вещество изучалось с военно-химической точки зрения американцами только к концу мировой войны и, судя по литературным данным, не успело еще получить практического применения.

По американским данным для метилдихлорарсина начальные явления раздражения наступают при 0,002 *мг/л*; концентрация 0,009 *мг/л* вызывает резкое раздражение, а концентрация 0,025 *мг/л* – непереносима.

Смертельная концентрация метилдихлорарсина при 10-минутной экспозиции — 0,56 *мг/л*, а при 30-минутной — 0,12 *мг/л*.

Физические свойства. Метилдихлорарсин представляет собой бесцветную, тяжелую, кипящую при нормальном давлении при 132,5°[1] жидкость. При пониженном давлении температуры кипения метилдихлорарсина следующие [1]:

Таблица 103

p мм Hg	50	100	200	400
t° C	55,5	72,1	89,1	109,1

Удельный вес метилдихлорарсина $d_4^{20} = 1{,}8358$ [1].

Упругость пара метилдихлорарсина в *мм* рт. ст. при различных температурах [2]:

[1] Gibson, Johnson, Soc., 2518 (1931).
[2] Baxter, Bezzenberger, Wilson, Am. Soc., *42*, 1386 (1920).

Таблица 104

t° C	—17	—16,8	—15	0	+15	25	35
p мм Hg	0,53	0,56	0,67	2,17	5,94	10,83	19,33

Упругость пара метилдихлорарсина может быть вычислена по следующей формуле:

$$\lg p = 8{,}6944 - \frac{2281{,}7}{273 + t}.$$

Молекулярная теплота испарения метилдихлорарсина при 760 *мм* равна 7890 *кал* [1].

Показатель преломления [2] при 14,5°: $n_\alpha = 1{,}5624$, $n_D = 1{,}5677$, $n_\beta = 1{,}5814$ и $n_\gamma = 1{,}5933$.

Метилдихлорарсин несколько растворяется в воде. Хорошо растворяется в обычных органических растворителях.

Химические свойства. Реакции с водой и щелочами [3,4]. Водой метилдихлорарсин гидролизуется довольно быстро. Гидролиз протекает по уравнению:

$$CH_3AsCl_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3AsO + 2HCl$$

Еще быстрее и необратимо идет гидролиз в присутствии щелочей и углекислых солей:

$$CH_3AsCl_2 + 2KOH \rightarrow CH_3AsO + 2KCl + H_2O$$

$$CH_3AsCl_2 + K_2CO_3 \rightarrow CH_3AsO + 2KCl + CO_2$$

Метиларсиноксид может быть легко приготовлен обработкой метилдихлорарсина в бензольном растворе углекислым натрием. Он представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 95°.

Метиларсиноксид растворим в воде, спирте, эфире, сероуглероде и горячем бензоле, может перегоняться с водяным паром. При перегонке с едким калием метиларсиноксид разлагается на окись какодила и мышьяковистый ангидрид [5]:

$$4CH_3AsO \rightarrow As_2O_3 + [(CH_3)_2As]_2O$$

Реакция с сероводородом. Если подействовать на метилдихлорарсин сероводородом или сернистыми щелочами, то получается метиларсинсульфид [6]:

$$CH_3AsCl_2 + H_2S \rightarrow CH_3AsS + 2HCl$$

[1] Cibson, Johnson, Soc., 2518 (1931).
[2] Gryszckiewicz-Trochimowski, Sikorski, Bull. soc. chim. (4), *41*, 1570, (1927).
[3] Dehn, Wilcox, Am. Soc., *35*, 16 (1905).
[4] Bayer, A., *107*, 269 (1858).
[5] Uhlinger, Cook, Journ. Ind. and Eng. Chem., *17*, 105 (1919).
[6] Klinger, Kreutz, A., *249*, 153 (1889).

Метиларсинсульфид представляет собой кристаллы с температурой плавления 110°, хорошо растворимые в сероуглероде, хуже в спирте и эфире и совершенно нерастворимые в воде.

Реакция с окислителями. Окислители в присутствии воды переводят метилдихлорарсин в метилмышьяковую кислоту. Реакция протекает по общей схеме:

$$CH_3AsCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3AsO + 2HCl$$

$$CH_3AsO + O + H_2O \longrightarrow CH_3As(=O)(OH)_2$$

$$CH_3AsCl_2 + O + 2H_2O \longrightarrow CH_3As(=O)(OH)_2 + 2HCl$$

В качестве окислителей можно применить окись серебра или перекись водорода [1]:

$$CH_3AsCl_2 + Ag_2O + 2H_2O \longrightarrow CH_3As(=O)(OH)_2 + 2HCl + 2Ag$$

$$CH_3AsCl_2 + H_2O + H_2O_2 \longrightarrow CH_3As(=O)(OH)_2 + 2HCl$$

Метилмышьяковая кислота образуется также путем взаимодействия хлорпикрина с натровой солью метилмышьяковистой кислоты, полученной в результате обработки метилдихлорарсина этилатом натрия [2].

Метилмышьяковую кислоту удобнее всего выделять из водных растворов в виде бариевой соли, которую затем можно обработать вычисленным количеством серной кислоты.

Метилмышьяковая кислота — твердое вещество, кристаллизующееся из абсолютного спирта в виде пластинок с температурой плавления 161°. Кроме спирта она хорошо растворяется в воде.

Метилмышьяковая кислота—сильная кислота; она разлагает углекислые соли и сама дает хорошо кристаллизующиеся соли. Двунатриевая соль метилмышьяковой кислоты кристаллизуется из водного раствора с шестью частицами воды — $CH_3As(=O)(ONa)_2 \cdot 6H_2O$. Эта соль применяется в медицине под названием «арренал»

[1] Bayer, A., *107*, 269 (1858).
[2] Якубович, Journ. pr. Chem., *138*, 159 (1933).

и представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде и малорастворимый в спирте.

Мононатровая соль метилмышьяковой кислоты $CH_3As(=O)(OH)(ONa) \cdot 3H_2O$ обычно получается при упаривании водного раствора из эквимолекулярных количеств двунатровой соли и свободной метилмышьяковой кислоты. При 130° она теряет кристаллизационную воду [1].

Существуют также двукалиевая соль $CH_3As(=O)(OK)_2 \cdot H_2O$, кальциевая соль $CH_3As(=O)(O)_2Ca \cdot H_2O$ [2], магниевая соль $CH_3As(=O)(O)_2Mg \cdot 5H_2O$ метилмышьяковой кислоты. Бариевая соль $CH_3As(=O)(O)_2Ba \cdot 5H_2O$ представляет собой белые иголки; растворяется в воде значительно хуже, чем выше перечисленные соли метилмышьяковой кислоты [3].

Серебряная соль метилмышьяковой кислоты $CH_3As(=O)(OAg)_2$ получается путем обработки натровой или бариевой соли азотнокислым серебром в виде блестящих кристаллов. Эта соль при нагревании выше 100° разлагается, сильно детонируя [4].

Реакция с хлором. Метилдихлорарсин способен присоединять к себе хлор, превращаясь в метиларсинтетрахлорид.

Реакция проводится таким образом, что раствор метилдихлорарсина в сероуглероде насыщается газообразным хлором при—10°, при этом выделяются тяжелые кристаллы тетрахлорида. Если нагревать метиларсинтетрахлорид выше 0°, то он разлагается на треххлористый мышьяк и газообразный хлористый метил [5]:

$$CH_3AsCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3AsCl_4$$

$$CH_3AsCl_4 \longrightarrow AsCl_3 + CH_3Cl$$

Вода переводит тетрахлорид в метилмышьяковую кислоту:

$$CH_3AsCl_4 + 3H_2O \longrightarrow 4HCl + CH_3As(=O)(OH)_2$$

Реакция с аммиаком [6]. Если подействовать на метилдихлорарсин сухим аммиаком, то отщепляется хлористый водород и образуется полимер метиларсинимида такого состава: $(CH_3As{=}NH)_x$. Имид представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 205°, хорошо растворяющиеся в бензоле, эфире, хлороформе и ацетоне. Влага легко гидролизует имид метиларсина, превращая его в метиларсиноксид:

$$(CH_3As{=}NH)_x + XH_2O \longrightarrow XCH_3AsO + XNH_3$$

[1] Astruc, Baud, C. r., *139*, 212 (1904).
[2] Klinger, Kreutz, A., *249*, 150 (1889).
[3] Bayer, A., *107*, 287 (1858).
[4] Bayer, A., *107*, 288 (1858); Klinger, Kreutz, A., *249*, 152 (1889).
[5] Bayer, A., *107*, 274 (1858).
[6] Ж.Р.Х.О., *61*, 3 (1929).

Из других химических свойств метилдихлорарсина отметим следующие.

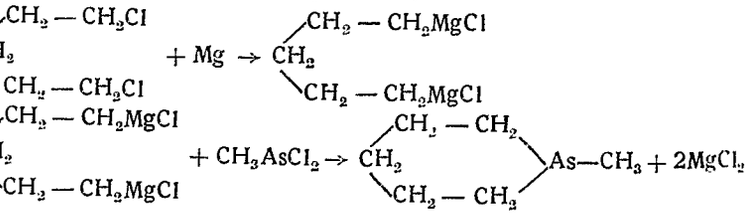
Под влиянием магния и цинка метилдихлорарсин в присутствии воды разлагается с образованием метиларсина, водорода и полимера следующего состава: $(CH_3As)_x$ [1]. Схема распада, повидимому, такова:

$$CH_3AsCl_2 + 2Zn + 2H_2O \rightarrow CH_3AsH_2 + ZnCl_2 + Zn(OH)_2$$

$$xCH_3AsCl_2 + xZn \rightarrow (CH_3As)_x + xZnCl_2$$

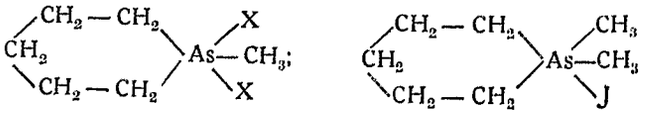
В присутствии безводного эфира эти металлы не действуют на метилдихлорарсин даже при кипячении.

При взаимодействии метилдихлорарсина с комплексом Гриньяра, полученным обработкой 1-5-дихлорпентана магнием в среде абсолютного эфира, образуется метилциклопентаметиленарсин (метиларсепидин)[2]:



Это вещество представляет собой бесцветную, обладающую запахом горчичного масла жидкость с температурой кипения 156° при 760 *мм* и 65° при 20—22 *мм*. Оно нерастворимо в воде и соляной кислоте и хорошо растворяется в спирте эфире, петролейном эфире, бензоле и четыреххлористом углероде.

Метилциклопентаметиленарсин сам на воздухе не воспламеняется, но если им смочить фильтровальную бумагу, то последняя загорается и образуется густой дым белого мышьяка. Метилциклопентаметиленарсин восстанавливает аммиачный раствор азотнокислого серебра и щелочной раствор перманганата, а при соприкосновении с воздухом окисляется с образованием бесцветного оксида. Он дает продукты присоединения с галоидами, иодистым метилом такого типа:



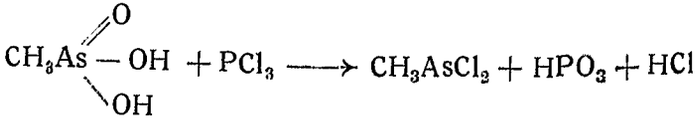
4. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛДИХЛОРАРСИНА

Метилдихлорарсин может быть получен при помощи общих реакций, применяющихся для синтеза первичных галоидных арсинов:

1) хлорированием метиларсина на солнечном свету по схеме:

$$CH_3AsH_2 + 2Cl_2 \rightarrow 2HCl + CH_3AsCl_2$$

2) действием треххлористого фосфора на метилмышьяковую кислоту[3]:



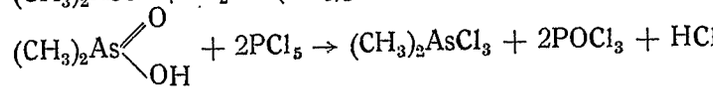
3) разложением диметиларсинтрихлорида [4]:

$$(CH_3)_2AsCl_3 \rightarrow CH_3AsCl_2 + CH_3Cl$$

[1] Z a p p i, Bull., *23*, 322 (1918).
[2] Z a p p i, Bull., *19*, 151 (1916).
[3] A u g e r, C. r., *142*, 1152 (1906).
[4] B a y e r, A., *107*, 263 (1858).

Реакция протекает при температуре 40—50°; при этом, как это видно из уравнения реакции, кроме метилдихлорарсина получается еще хлористый метил. Диметиларсинтрихлорид в свою очередь может быть приготовлен насыщением газообразным хлором хлористого какодила, растворенного в сероуглероде, или обработкой какодиловой кислоты пятихлористым фосфором:

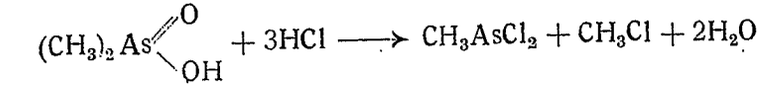
1. $(CH_3)_2AsCl + Cl_2 \rightarrow (CH_3)_2AsCl_3$

2. 

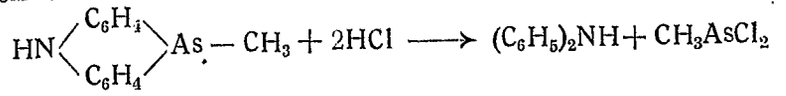
С небольшим выходом метилдихлорарсин получается при нагревании до 220° под давлением диметилхлорарсина с треххлористым мышьяком:

$$(CH_3)_2AsCl + AsCl_3 \rightarrow 2CH_3AsCl_2$$

Нагреванием какодиловой кислоты с хлористым водородом точно так же получается метилдихлорарсин [1]:



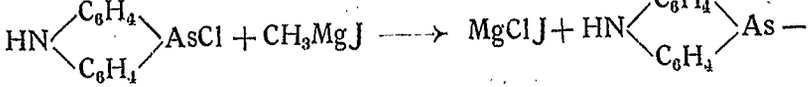
Можно воспользоваться для получения метилдихлорарсина реакцией разложения 10-метил-5-10-дигидрофенарсазина хлористым водородом [2]:



Эта реакция является общей для получения жирных галоидных арсинов и особенно большое значение она имеет при синтезе соединений, содержащих более тяжелые радикалы. В то время как эти соединения при применении других методов оказываются малодоступными, реакция разложения 10-алкил-5-10-дигидрофенарсазина хлористым водородом для большинства из них протекает с хорошим выходом.

Схема получения метилдихлорарсина по этому методу следующая: метилмагнийиодид, получающийся растворением металлического магния в эфирном растворе иодистого метила, обрабатывается хорошо перекристаллизованным 5-10-дигидрофенарсазинхлоридом, в результате чего получается 10-метил-5-10-дигидрофенарсазин — кристаллическое вещество с температурой плавления 106—107°:

1. $CH_3J + Mg \longrightarrow CH_3MgJ$

2. 

[1] Z a p p i, An. asoc. quim. Argentina, *3*, 447 (1915).
[2] G i b s o n, J o h n s o n, Soc., 2518 (1931).

10-метил-5-10-дигидрофенарсазин обрабатывается затем сухим хлористым водородом при 110—130°, в результате чего образуются дифениламин и метилдихлорарсин.

Все указанные методы получения метилдихлорарсина требуют для своего осуществления таких исходных веществ, где мышьяк уже связан с органическим радикалом. Это в конечном счете приводит к необходимости предварительно тем или иным способом метилировать неорганическое мышьяковое соединение. Практически удобнее всего получать метилдихлорарсин, как в лаборатории, так и в заводских условиях, применением реакции Мейера. Схема процесса сводится к следующему. Мышьяковистый ангидрид обрабатывается раствором едкого натра, в результате чего образуется раствор натровой соли мышьяковистой кислоты, так называемый арсенит натрия:

$$As_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2As(ONa)_3 + 3H_2O$$

На арсенит натрия действуют затем каким-нибудь метилирующим веществом — иодистым метилом или диметилсульфатом. Реакция обычно протекает при повышенной температуре и приводит к образованию двунатровой соли метилмышьяковой кислоты [1,2]:

1. $As(ONa)_3 + CH_3J \longrightarrow NaJ + CH_3As(=O)(ONa)(ONa)$

2. $As(ONa)_3 + (CH_3O)_2SO_2 \rightarrow (CH_3O)(NaO)SO_2 + CH_3As(=O)(ONa)(ONa)$

Полученное таким путем пятивалентное метилмышьяковое соединение необходимо восстановить в трехвалентное. Восстановление проводится таким образом, что щелочной раствор натровой соли метилмышьяковой кислоты подкисляют серной или соляной кислотой до кислой реакции. Образующаяся свободная метилмышьяковая кислота в дальнейшем насыщается сернистым ангидрдиом и восстанавливается до метиларсиноксида:

1. $CH_3As(=O)(ONa)(ONa) + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CH_3As(=O)(OH)(OH)$

2. $CH_3As(=O)(OH)(OH) + SO_2 \longrightarrow SO_3 + CH_3As(OH)(OH) \longrightarrow H_2SO_4 + CH_3AsO$

[1] Uhlinger, Cook, Journ. Ind. and Eng. Chem., *11*, 105 (1919).
[2] Norris, Journ. Ind. and Eng. Chem., *11*, 826 (1919).

Восстановление можно проводить и таким путем. Раствор натровой соли метилмышьяковой кислоты, содержащий избыток щелочи, насыщают сернистым ангидридом. Образующийся бисульфит натрия разлагается в дальнейшем постепенным прибавлением серной кислоты, и таким образом выделяется снова сернистый газ. Наконец, полученный метиларсиноксид обрабатывается хлористым водородом:

$$CH_3AsO + 2HCl \rightarrow CH_3AsCl_2 + H_2O$$

Механизм реакции алкилирования арсенитов. Наиболее существенным моментом при получении метилдихлорарсина является реакция метилирования мышьяковистокислого натрия. Реакция эта имеет общее значение и может быть применена для введения любого жирного насыщенного органического радикала в мышьяковую молекулу. Впервые она была открыта Мейером [1] в 1885 году, когда им было обнаружено, что иодистый алкил реагирует с мышьяковистокислым натрием в щелочном растворе с образованием пятивалентного мышьякорганического вещества:

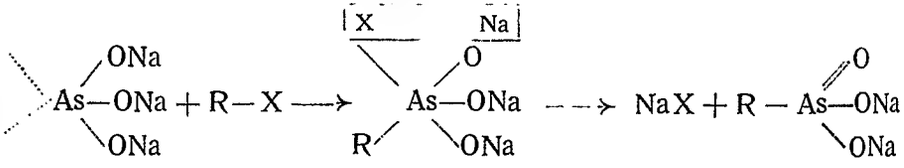
$$As(ONa)_3 + R - J \longrightarrow NaJ + R - As(=O)(ONa)(ONa)$$

В дальнейшем эта реакция послужила предметом исследования многих авторов [2,3,4,5], которые подтвердили ее применимость и для получения высших первичных жирных мышьякорганических кислот. Выхода при этом получаются достаточно высокие, однако по мере увеличения в радикале числа углеродных атомов выхода уменьшаются. Кроме того, было обнаружено, что течению реакции способствует гомогенная среда, поэтому удобно ее проводить в водноспиртовом растворе. Из галоидных алкилов лучше всего реагируют иодпроизводные, затем бромпроизводные; при применении вместо натровой соли калиевой соли мышьяковистой кислоты выход алкилмышьяковой кислоты значительно увеличивается.

Механизм реакции Мейера в настоящее время еще нельзя считать вполне установленным, и решить, каким путем осуществляется переход мышьяка из трехвалентной формы в пятивалентную, невозможно. По этому поводу существуют две точки зрения[1]. По одной из них, исходя, повидимому, из того соображения, что всякой реакции обмена предшествует присоединение реагирующих веществ, предполагается, что к двум дополнительным валентностям мышьяка присоединяются элементы галоидного алкила. От получающегося промежуточного продукта присоединения отщепляется затем галоидный натрий или калий с образованием соли алкилмышьяковой кислоты.

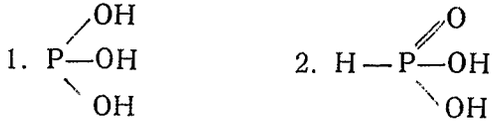
[1] G. Meyer, B., *16*, 1440 (1885).
[2] Klinger, Kreutz, A., *249*, 147 (1889).
[3] Dehn, Am. Chem. Journ., *33*, 131 (1905).
[4] Valeur, Delaby, Bull., *27*, 366 (1920).
[5] Quick, Adams, Am. Soc., *44*, 805 (1922).

Согласно этой точки зрения схему реакции можно представить следующим образом:

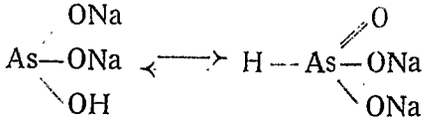


Промежуточный продукт присоединения до сих пор в свободном виде не выделен.

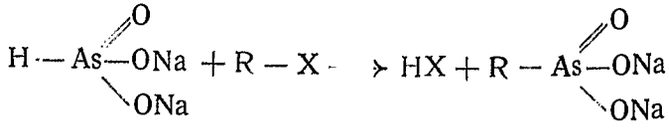
Структура солей мышьяковистой кислоты, как это показано раньше, недостаточно ясна. Здесь могут быть и таутомерные превращения. Мышьяковистую кислоту можно рассматривать аналогично фосфористой кислоте. Для фосфористой же кислоты доказано, что она может существовать в таутомерной форме в виде двухосновной кислоты с пятивалентным атомом фосфора:



Это дает возможность допустить, что двуметаллическая натровая соль мышьяковистой кислоты точно так же может существовать в двух таутомерных формах:



Согласно этой точки зрения реакцию Мейера можно тогда представить как реакцию обменного разложения по следующему уравнению:



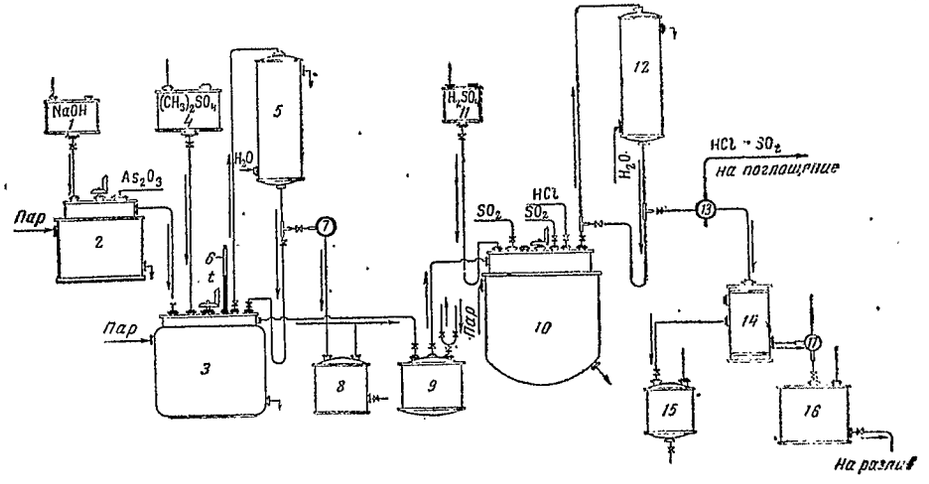
Избыток щелочи нейтрализует галоидоводородную кислоту.

5. ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛДИХЛОРАРСИНА

Первая стадия процесса — приготовление арсенита натрия — производится в железном котле *2*, снабженном мешалкой и рубашкой для обогрева паром. Для этого предварительно готовится 30%-ный раствор едкого натра *1* и к нему добавляется необходимое количество мышьяковистого ангидрида. Во время растворения производится непрерывное перемешивание и в случае необходимости реакционная

масса обогревается впуском пара в рубашку котла. Полученный раствор мышьяковистокислого натра самотеком спускается в реактор *3*. Реактор представляет собой железный котел, снабженный рубашкой, мешалкой, обратным холодильником *5* и термометром *6*.

Метилирование мышьяковистокислого натрия производится диметилсульфатом — наиболее удобным метилирующим средством. Применение в производственных условиях наиболее дешевого из моногалоидопроизводных метана — хлористого метила — на практике наталкивается на целый ряд трудно преодолимых препятствий. Главное из них—это то, что хлористый метил—газообразное вещество с температурой кипения минус 21°, и, следовательно, реакцию необходимо было бы вести в автоклаве, выдерживающем большое давление.

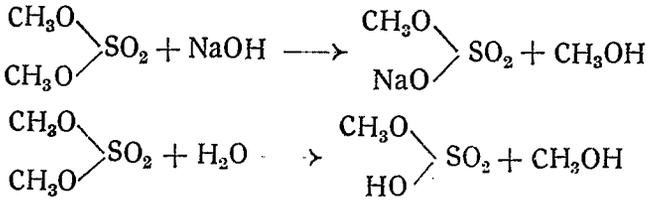


Фиг. 56. Схема производства метилдихлорарсина.

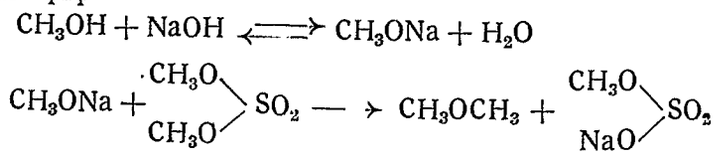
1—напорный бак для щелочи, *2*—аппарат для приготовления арсенита, *3*—реактор, *4*—мерник для диметилсульфата, *5*—обратный холодильник, *6*—термометр, *7*—смотровой фонарь, *8*—сборник для отогнанного метилового спирта, *9*—сборник для $CH_3AsO(ONa)_2$, *10*—аппарат для восстановления, *11*—напорный бак для H_2SO_3, *12*—холодильник, *13*—смотровой фонарь, *14*—сепаратор, *15*—сборник для отработанной соляной кислоты, *16*—сборник готового продукта.

После того как арсенит натрия слит в реактор, пускают в ход мешалку, включают обратный холодильник; и начинают постепенно вводить диметилсульфат, находящийся в специальном мернике *4*. Температура реакционной смеси поддерживается около 85° пуском охлаждающей воды в рубашку. Через час после того, как весь диметилсульфат прибавлен, прекращают охлаждение и продолжают перемешивание до окончания реакции; конец реакции заметен по падению температуры. Тогда смесь некоторое время нагревают пуском в рубашку пара и контролируют окончание процесса титрованием не вступившего в реакцию мышьяковистого ангидрида. В реакцию обычно вступает около половины загружаемого в реактор мышьяковистого ангидрида.

Процесс метилирования сопровождается также потерями диметилсульфата вследствие омыления:



Часть диметилсульфата теряется также вследствие образования диметилового эфира. Это можно объяснить тем, что образующийся метиловый спирт дает в этих условиях с крепкой едкой щелочью по обратимой реакции некоторое количество алкоголята. Последний в свою очередь реагирует с диметилсульфатом, превращаясь в диметиловый эфир:



По окончании реакции смесь охлаждается до 50—55° и после отгонки метилового спирта переводится в другой аппарат *10* для восстановления. Он также снабжен мешалкой, рубашкой, прямым и обратным холодильником *12*. Кроме того, в нем имеются приспособления для ввода серной кислоты, сернистого газа и хлористого водорода.

Редуктор сделан из чугуна и для предохранения от разъедания покрыт изнутри эмалью.

Процесс восстановления проводится таким образом. Смесь насыщается сернистым газом, который подается из баллонов. Сернистый газ, реагируя с избыточной щелочью, дает бисульфит натрия. После того как поглощение газа закончится, температуру смеси поднимают до 65° впуском пара в рубашку и в редуктор постепенно из специального мерника *11* вводят серную кислоту. Происходит разложение бисульфита, и в жидкости вновь постепенно образуется сернистый газ, который и восстанавливает метилмышьяковую кислоту. Прибавление серной кислоты необходимо вести постепенно, иначе бисульфит натрия будет очень быстро разлагаться и жидкость будет сильно пениться вследствие бурного выделения газа, что может привести к выбрасыванию жидкости из реактора. После восстановления следует обработка метиларсиноксида хлористым водородом и, наконец, отгонка готового продукта.

Хлористый водород для насыщения реакционной смеси получается на специальной установке, представляющей собой котел с паровой рубашкой, в который загружаются поваренная соль и крепкая серная кислота. Получаемый нагреванием этой смеси хлористый водород пропускается в раствор метиларсиноксида до тех пор, пока кислотность смеси не сделается постоянной, что устанавливается титрованием пробы едким натром.

Во всяком случае насыщение раствора хлористым водородом необходимо вести таким образом, чтобы концентрация HCl в водном слое была около 20%. Это важно для того, чтобы при последующей отгонке образовавшегося метилдихлорарсина с парами постоянно кипящей соляной кислоты не происходил гидролиз. Во время насыщения раствора хлористым водородом температура поддерживается около 85°. После насыщения раствора хлористым водородом от редуктора выключается обратный холодильник и включается прямой, а в рубашку аппарата подается греющий пар. Бо́льшая часть смеси отгоняется при 95—98°. К концу перегонки, когда в отгоняемой жидкости станут исчезать капли масла, температура достигает приблизительно 106°. Перегнанная жидкость поступает в сепаратор *14*, где она разделяется. Нижний слой — метилдихлорарсин — поступает в сборник *16*, а верхний—соляная кислота — в сборник *15*.

После этого соляную кислоту насыщают хлористым кальцием для выделения остатков растворенного в ней метилдихлорарсина. Собранный вместе сырой продукт подвергается дробной перегонке. Сначала отходят главным образом метиловый спирт и соляная кислота, и когда удельный вес отгоняемой жидкости достигает 1,71, меняют приемник и при температуре 129—132° собирают чистый метилдихлорарсин.

6. ЭТИЛДИХЛОРАРСИН

Этилдихлорарсин под названием «дик» применялся немцами с марта 1918 г. в смесях с дихлорметиловым эфиром в артхимснарядах сначала желтого, а затем зеленого креста. Токсическая характеристика и физиологическая картина явлений поражений для этилдихлорарсина очень близка к метилдихлорарсину.

По американским данным для этого вещества начальная раздражающая концентрация равна 0,001 *мг/л*; концентрация 0,01 *мг/л* непереносима дольше 1 минуты.

Смертельная концентрация этилдихлорарсина при 10-минутной экспозиции — 0,5 *мг/л*, а при 30-минутной экспозиции—0,1 *мг/л*.

Физические свойства. Этилдихлорарсин представляет собой бесцветную маслянистую, несколько темнеющую на свету жидкость. Температура кипения этилдихлорарсина [1] 155,3°. При пониженном давлении температуры кипения этилдихлорарсина следующие:

Таблица 105

p мм Hg	100	200	400
t° C	90	109,6	131,2

Молекулярная теплота испарения этилдихлорарсина при 760 *мм* равна 9180 *кал*; показатель преломления при 14,5° [2]: $n_\alpha = 1{,}5537$, $n_D = 1{,}5588$, $n_\beta = 1{,}5713$, $n_\gamma = 1{,}5820$; удельный вес $d_4^{14,5} = 1{,}7420$ [2], $d_4^{20} = 1{,}6595$ [1].

Этилдихлорарсин несколько растворим в воде и хорошо растворяется в органических растворителях: спирте, эфире, бензоле.

---

[1] Gibson, Johnson, Soc., 2518 (1931).

[2] Gryszkiewicz-Trochimowski, Sikorski, Bull. (4), *41*, 1570 (1927).

Химические свойства. Реакции с водой и щелочами [1,2]. Этилдихлорарсин, так же как и метилдихлорарсин, гидролизуется достаточно быстро водой, щелочами и щелочными углекислыми солями:

1. $C_2H_5AsCl_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5AsO + 2HCl$
2. $C_2H_5AsCl_2 + 2NaOH \rightarrow C_2H_5AsO + 2NaCl + H_2O$
3. $C_2H_5AsCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow C_2H_5AsO + 2NaCl + CO_2$

Этиларсиноксид можно получить путем обработки бензольного раствора этилдихлорарсина поташом. После перегонки в вакууме в атмосфере углекислоты получается бесцветное масло с температурой кипения 158° при 10 *мм*, которое хорошо растворяется в эфире, бензоле, ацетоне; на воздухе быстро окисляется.

Реакция с сероводородом [3]. При взаимодействии этилдихлорарсина с сероводородом получается этиларсинсульфид, который в чистом состоянии представляет собой вязкую бесцветную жидкость с $d_4^{17,5} = 1{,}8218$:

$$C_2H_5AsCl_2 + H_2S \rightarrow C_2H_5AsS + 2HCl$$

Он обладает неприятным запахом и растворим в сероуглероде и хлороформе.

Реакции с окислителями. Окислители переводят этилдихлорарсин в этилмышьяковую кислоту:

$$C_2H_5AsCl_2 + 2H_2O + O \longrightarrow 2HCl + C_2H_5As(=O)(OH)_2$$

Эту реакцию удобно проводить так: этилдихлорарсин обливают разбавленной азотной кислотой, смесь нагревают на водяной бане, и образующуюся этилмышьяковую кислоту выделяют в виде калиевой соли [1].

Этилмышьяковая кислота представляет собой твердое вещество, кристаллизующееся из спирта в виде белых иголок, с температурой плавления 99,5. Она хорошо растворяется в воде и спирте. В 100 частях воды при 27° растворяется 70 частей кислоты, а при 40°—112 частей. В 100 частях 96%-ного спирта при 25° растворяется 70 частей кислоты [4].

Натровая и калиевая соли этилмышьяковой кислоты — бесцветные кристаллы, растворяющиеся в горячем спирте.

Этилмышьяковая кислота получается также при взаимодействии

[1] La Coste, A., *208*, 33 (1881).
[2] Steinkopf, Micg, B., *53*, 1014 (1920).
[3] Dehn, Am. Chem. Journ., *33*, 133 (1905).
[4] Dehn, Mc. Grath, Am. Soc., *28*, 247 (1906).

хлорпикрина с натровой солью этилмышьяковистой кислоты, которая образуется смешением этилхлорарсина с этилатом натрия [1].

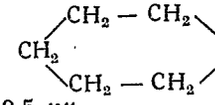
Этилдихлорарсин реагирует с эфирными растворами магнийорганических соединений по схеме [2]:

$$C_2H_5AsCl_2 + 2R - MgCl \rightarrow 2MgCl_2 + (R)_2As - C_2H_5$$

Таким образом были получены:

этилдипропиларсин $(C_3H_7)_2As - C_2H_5$ — жидкость с температурой кипения 60—64° при 14 *мм*;

этилизобутиларсин $[(CH_3)_2 - CH - CH_2]_2As - C_2H_5$ — жидкость с температурой кипения 86° при 16 *мм*;

циклопентаметиленэтиларсин  — жидкость с температурой кипения 62—64° при 12,5 *мм*.

7. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛДИХЛОРАРСИНА

Этилдихлорарсин можно получить при слабом нагревании диэтилртути с хлористым мышьяком [3]:

$$(C_2H_5)_2Hg + 2AsCl_3 \rightarrow 2C_2H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

Практически наиболее удобным способом получения этилдихлорарсина является следующий [4]. Сначала готовят раствор арсенита натрия обработкой мышьяковистого ангидрида крепким раствором едкого натра:

$$As_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2As(ONa)_3 + 3H_2O$$

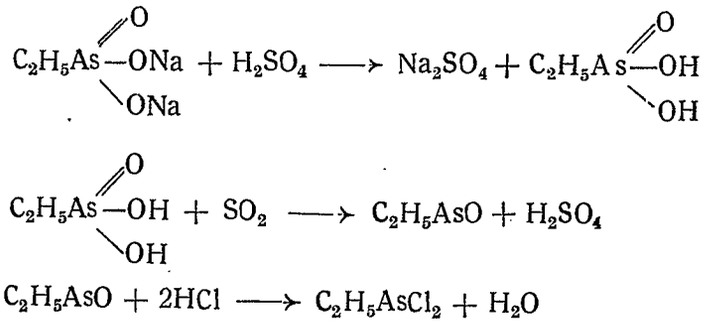
Затем арсенит натрия этилируют хлористым или бромистым этилом. Этилирование проводится в автоклаве при нагревании под давлением в 10—15 атмосфер:

$$As(ONa)_3 + C_2H_5Cl \longrightarrow NaCl + C_2H_5As(=O)(ONa)_2$$

По окончании этилирования из реакционной смеси отгоняют избыточный галоидный алкил и образовавшиеся во время реакции спирт и эфир [5], осадок растворяют в небольшом количестве воды, нейтрализуют серной кислотой и насыщают сернистым ангидридом. После нагревания раствора до 70° выделяется этиларсиноксид в виде тяжелого

[1] Якубович, Journ. pr. Chem., *138*, 159 (1933).
[2] Steinkopf, Donat, Jaeger, B., *55*, 2597 (1922).
[3] Steinkopf, Mieg, B., *53*, 1014 (1920).
[4] Norris, Journ. Ind. and Eng. Chem. *11*, 817 (1919).
[5] Появление в реакционной массе спирта объясняется гидролизом хлористого этила; эфир образуется реакцией этилата натрия с хлористым этилом (подробнее см. «Способы получения метилдихлорарсина», стр. 428).

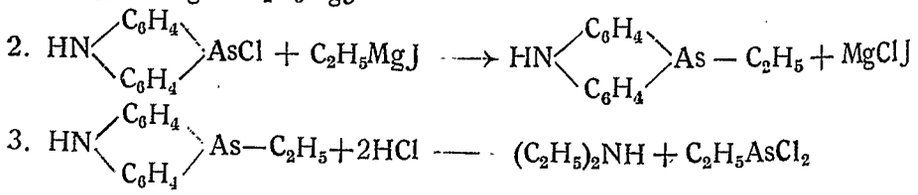
масла, которое смешивают с соляной кислотой и насыщают газообразным хлористым водородом при 95°:



Реакцию можно проводить и не выделяя в свободном виде этиларсиноксида. В этом случае непосредственно после восстановления реакционную смесь насыщают газообразным хлористым водородом.

С хорошим выходом можно получить этилдихлорарсин разложением 10-этил-5—10-дигидрофенарсазина — твердого вещества с температурой плавления 75° — сухим хлористым водородом при 110—130° [1]. Этот способ получения осуществляется по следующей схеме:

1. $C_2H_5J + Mg \rightarrow C_2H_5MgJ$



8. ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛДИХЛОРАРСИНА

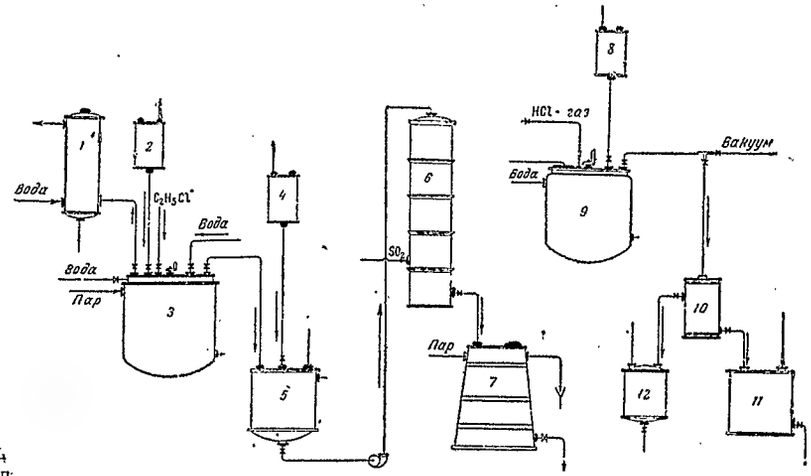
Технический процесс изготовления этилдихлорарсина сводится к следующему. В автоклав *3*, снабженный паровой рубашкой и мешалкой, вводится раствор мышьяковистокислого натрия. Этот раствор готовится путем растворения белого мышьяка в 55%-ном едком натре с расчетом 3 грамм-молекулы мышьяковистого ангидрида на 8 грамм-молекул едкого натра.

Этилирование производится хлористым этилом, которого вводится в два раза больше, чем это полагается по теории. Избыток хлористого этила необходим ввиду больших потерь, связанных с омылением его до этилового спирта. Хлористый этил вводится в автоклав в три-четыре приема.

Процесс ведется при энергичном перемешивании и при температуре около 90°. Давление в автоклаве в это время достигает 10—15 атмосфер. После добавления всего хлористого этила температура 90° поддерживается еще в течение 12—16 часов, а перемешивание продолжается до тех пор, пока давление в автоклаве не падает до 6 атмосфер. Затем удаляются не вступившие в реакцию хлористый этил

[1] Gibson, Johnson, Soc., 2518 (1931).

спирт и определяется количество оставшегося в растворе мышьяковистого ангидрида (в случае, если оно окажется более 20% от первоначально загруженного, в автоклав добавляется еще некоторое количество хлористого этила, и нагревание продолжается). После этого в автоклав приливают некоторое количество воды для растворения частично выпавшей натровой соли этилмышьяковой кислоты и весь раствор переводится в специальный аппарат *5*, куда добавляется разбавленная серная кислота для нейтрализации.



Фиг. 57. Схема производства этилдихлорарсина.

1—холодильник, *2*—мерник для раствора арсенита, *3*—автоклав, *4*—мерник ия H_2SO_4, *5*—аппарат для нейтрализации, *6*—колонна, *7*—чан, *8*—мерник я соляной кислоты, *9*—аппарат для обработки этиларсиноксида HCl-газом, -сепаратор, *11*—сборник для продукта, *12*—сборник для отработанной соляной кислоты.

новление этилмышьяковой кислоты производится следую-
ом. Раствор из сборника подается в колонну *6* с насадкой.
щим образ идет ток сернистого газа. Насыщенный сернистым газом
Навстречу дает затем в деревянный, освинцованный чан *7*, где реак-
раствор попа нагревается до 70° и этиларсиноксид оседает в виде
ционная смес ение этиларсиноксида в этилдихлорарсин производится
масла. Превра винцованном аппарате *9*, снабженном освинцованной
в железном, ос аждаемом снаружи водой. В этот аппарат загру-
мешалкой и охл ксид, к нему добавляется некоторое количество со-
жается этиларсино авшейся от предыдущей операции, и полученная
ляной кислоты, ос газообразным хлористым водородом. Насыщение
смесь насыщается емешивании и таким образом, чтобы температура
производится при пер 95°.
не поднималась выше ения дают жидкости остыть и сливают верх-

По окончании насыщ ихлорарсин сушится в вакууме и подверний водный слой. Этилд
гается перегонке.

Хлористый этил предста вляет собой бесцветную, приятного запаха жидкость с температурой кипения 12,5° при 760 *мм* и температурой плавления — 139°; $d = 0{,}921$.

Хлористый этил в воде мало растворим; он смешивается во всех отношениях со спиртом и эфиром и горит зеленоватым пламенем. Критическая температура хлористого этила 182°, а критическое давление 51 *ат*.

Водные щелочи при 100° под давлением медленно разлагают хлористый этил.

Технически хлористый этил готовят взаимодействием этилового спирта и соляной кислоты. Для этого эквимолекулярные количества спирта и концентрированной соляной кислоты загружают в освинцованный автоклав емкостью около 250 литров и осторожно нагревают до 110—120°. Когда бо́льшая часть спирта прореагирует с соляной кислотой, температуру несколько поднимают и продолжают нагревание еще 2—4 часа, после чего смесь охлаждают до 60—70° и отгоняют хлористый этил.

Пары хлористого этила отмывают водой от хлористого водорода и спирта и пропускают далее через небольшую колонну с насадкой, где сгущаются наиболее высококипящие части, затем через холодильник и собирают конденсат в перегонном котле, служащем для фракционированной разгонки хлористого этила. Когда перегонный котел окажется заполненным, его нагревают на водяной бане, а пары хлористого этила, промытые предварительно концентрированной серной кислотой, сжижают в холодильнике, охлаждаемом рассолом. Хлористый этил разливают в стальные баллоны.

Можно получать хлористый этил и без применения автоклава. В этом случае реакцию проводят в присутствии катализаторов — хлористого кальция или хлористого цинка.

Из других способов получения хлористого этила можно отметить следующие:

1) взаимодействие этилена и хлористого водорода под давлением в присутствии таких катализаторов, как хлористый висмут, алюминиевая стружка и хлористый алюминий;

2) хлорирование природных газов, богатых этаном, или еще лучше—этановых концентратов, — газообразным хлором.

9. ГОМОЛОГИ И АНАЛОГИ ЖИРНЫХ ГАЛОИДАРСИНОВ

CH_3AsJ_2 [1], — метилдииодарсин — твердое вещество с температурой плавления 25°; кристаллизуется из спирта в виде продолговатых желтых иголок; хорошо растворяется в спирте, эфире, сероуглероде, плохо растворяется в воде. Метилдииодарсин получается действием иодистоводородной кислоты на метиларсиноксид в спиртовом растворе, а также восстановлением метилмышьяковой кислоты в присутствии хлористоводородной и иодистоводородной кислот сернистым газом:

$$CH_3AsO + 2HJ \rightarrow CH_3AsJ_2 + H_2O$$
$$CH_3AsO + SO_2 + 2HJ \rightarrow H_2SO_4 + H_2O + CH_3AsJ_2$$

Этот способ получения метилдииодарсина можно несколько видоизменить и не выделять свободную метилмышьяковую кислоту. Для этого обрабатывают арсенит натрия иодистым метилом в водноспиртовой среде, отгоняют спирт, подкисляют серной кислотой и восстанавливают реакционную смесь сернистым газом.

$CH_3As(CN)_2$ [3] — метилдицианарсин — твердое вещество с температурой плавления 115,5—116,5°. При нагревании выше температуры плавления разлагается. Вещество очень легко разлагается влагой с образованием синильной кислоты и метиларсиноксида:

$$CH_3As(CN)_2 + H_2O \rightarrow 2HCN + CH_3AsO$$

Метилдицианарсин получается по методу Штейнкопфа [4] таким путем. Исходным веществом в данном случае является диметилцианарсин, к которому в безводной среде присоединяется бромистый циан:

$$(CH_3)_2AsCN + BrCN \rightarrow (CH_3)_2As\begin{matrix}CN\\CN\\Br\end{matrix}$$

[1] Bayer, A., *107*, 285 (1858).
[2] Burrows, Turner, Soc., *117*, 1373 (1920); *119*, 428 (1921).
[3] Gryszkiewicz-Trochimowski, Bull., *41*, 1323 (1927).
[4] Steinkopf, B., *55*, 2597 (1922); *59*, 1453 (1926).

В дальнейшем полученный бромцианид при нагревании отщепляет бромистый метил с образованием метилдицианарсина:

$$(CH_3)_2As\begin{matrix}CN\\-CN\\Br\end{matrix} \rightarrow CH_3As\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} + CH_3Br$$

$C_2H_5AsBr_2$ [1] — этилдибромарсин — красно-коричневая маслянистая жидкость с температурой кипения 192°; получается действием брома на эфирный раствор этиларсина:

$$C_2H_5AsH_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_5AsBr_2 + 2HBr$$

$C_2H_5AsJ_2$ [2] — этилдииодарсин — жидкость с температурой кипения 122,7° при 11 *мм*; получается восстановлением этилмышьяковой кислоты сернистым газом в присутствии хлористоводородной и иодистоводородной кислот:

$$C_2H_5As(=O)(OH) + SO_2 + 2HJ \rightarrow C_2H_5AsJ_2 + H_2SO_4 + H_2O$$

Этилдииодарсин можно получить также при постепенном прибавлении этилдихлорарсина к раствору иодистого натрия в ацетоне. Реакционную смесь оставляют стоять несколько часов, отфильтровывают NaCl, отгоняют от фильтрата ацетон и экстрагируют эфиром. После отгонки эфира оставшуюся жидкость перегоняют под уменьшенным давлением.

$HO-CH_2-CH_2AsCl_2$ [3] — β-оксиэтилдихлорарсин — не перегоняющееся, растворимое в эфире масло; получается действием арсенита натрия на этиленхлоргидрин по реакции Мейера. Образующаяся соль β-оксиэтилмышьяковой кислоты в дальнейшем обрабатывается точно таким же путем, как это было указано при получении этилдихлорарсина. Схема получения следующая:

1. $As(ONa)_3 + HOCH_2-CH_2Cl \rightarrow NaCl + HOCH_2CH_2As(=O)(ONa)$

2. $HOCH_2CH_2As(=O)(ONa) + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + HOCH_2CH_2As(=O)(OH)$

3. $HOCH_2CH_2As(=O)(OH) + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + HOCH_2CH_2AsO$

4. $HOCH_2CH_2AsO + 2HCl \rightarrow H_2O + HOCH_2CH_2AsCl_2$

$ClCH_2-CH_2AsCl_2$ — β-хлорэтилдихлорарсин — жидкость с температурой кипения 93—94° при 14 *мм*, хорошо растворяющаяся в органических растворителях. В отличие от этилдихлорарсина β-хлорэтилдихлорарсин почти лишен раздражающего запаха. При действии щелочей он разлагается с выделением этилена. β-хлорэтилдихлорарсин получается путем взаимодействия β-оксиэтилдихлорарсина с хлорокисью фосфора:

$$3HOCH_2CH_2AsCl_2 + POCl_3 \rightarrow 3ClCH_2-CH_2AsCl_2 + PO(OH)_3$$

[1] Dehn, Am. Chem. Journ., *40*, 108 (1908).
[2] Steinkopf, Schwen, B., *54*, 1463 (1921).
[3] Scherlin, Epstein, B., *61*, 1921 (1928).

$CH_3COOCH_2CH_2AsCl_2$ — ацетат β-оксиэтилдихлорарсина — жидкость с температурой кипения 120—121° при 9—10 *мм*. Это вещество получается ацетилированием β-оксиэтилдихлорарсина уксусным ангидридом:

$$HOCH_2CH_2AsCl_2 + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \rightarrow CH_3COOCH_2CH_2AsCl_2 + CH_3COOH$$

$(CH_3)_2AsCl$ — диметилхлорарсин — хлористый какодил. Хлористый какодил представляет собой бесцветную, тяжелую жидкость с температурой кипения 106,5—107° и $d_4^{12} = 1{,}504$. На воздухе он не дымит. Он не растворяется в воде и эфире и смешивается во всех отношениях со спиртом; обладает очень резким запахом.

Кислород воздуха в присутствии влаги превращает хлористый какодил в какодилоксихлорид, хорошо кристаллизующийся в виде иголок, с температурой плавления 92° [1]:

$$(CH_3)_2AsCl + O + H_2O \rightarrow (CH_3)_2As\begin{matrix} Cl \\ -OH \\ OH \end{matrix}$$

При нагревании на воздухе хлористый какодил быстро воспламеняется.

Если насыщать хлористый какодил газообразным хлором в сероуглеродном растворе, то образуется диметиларсинтрихлорид [2], из которого можно при нагревании отщеплением хлористого метила получить метилдихлорарсин:

$$(CH_3)_2AsCl + Cl_2 \rightarrow (CH_3)_2AsCl_3 \rightarrow CH_3AsCl_2 + CH_3Cl$$

Водой, едкими щелочами или щелочными углекислыми солями хлористый какодил гидролизуется, превращаясь в окись какодила [3,4]:

$$2(CH_3)_2AsCl + H_2O \rightarrow [(CH_3)_2As]_2O + 2HCl.$$

Окись какодила представляет собой бесцветную, маслянистую, недымящую и на воздухе не воспламеняющуюся жидкость, превращающуюся в твердое кристаллическое вещество при —25°. Температура кипения окиси какодила 149—151°; $d_4^{15} = 1{,}486$. Диметиларсиноксид в воде нерастворим, но растворяется в водных растворах кислот, так как имеет слабо-основные свойства.

При осторожном насыщении концентрированного спиртового раствора хлористого какодила сероводородом получается диметиларсинсульфид [5]:

$$2(CH_3)_2AsCl + H_2S \rightarrow 2HCl + [(CH_3)_2As]_2S$$

Он представляет собой бесцветное масло с температурой кипения 211°; на воздухе не воспламеняется, нерастворим в воде, растворяется в спирте и эфире.

[1] Lee, Thing, Dehn, Am. Soc., *45*, 2996 (1923).
[2] Bayer, A., *107*, 266 (1858).
[3] Auger, C. r., *142*, 152 (1906).
[4] Valeur, Gailliot, Bull., *41*, 1481 (1927); C. r., *184*, 1559 (1926).
[5] Bunsen, A., *37*, 31 (1841).

Если хлористый какодил окислить каким-нибудь окислителем, то получается диметилмышьяковая или так называемая какодиловая кислота:

$$(CH_3)_2AsCl + O + H_2O \rightarrow (CH_3)_2As\begin{matrix} =O \\ -OH \end{matrix} + HCl$$

Лучше всего, с почти теоретическим выходом, какодиловая кислота получается путем окисления окиси какодила водной окисью ртути [1]. Реакция протекает очень энергично, и ее необходимо регулировать охлаждением

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2HgO + H_2O \rightarrow 2(CH_3)_2As\begin{matrix} =O \\ -OH \end{matrix} + 2Hg.$$

Какодиловая кислота может быть получена и другим методом, а именно реакцией Мейера [2]. Для этого натровую соль метилмышьяковой кислоты восстанавливают в метиларсиноксид. Для восстановления метилмышьяковокислый натрий растворяют в небольшом количестве чуть теплой воды, насыщают при обычной температуре сернистым газом и некоторое время кипятят с обратным холодильником. Избыток сернистого ангидрида нейтрализуют содой и раствор упаривают в вакууме. Осадок несколько раз экстрагируют горячим бензолом и таким образом извлекают метиларсиноксид. Затем метиларсиноксид растворяют в метиловом спирте и обрабатывают едким натром и иодистым метилом:

$$CH_3AsO + 2NaOH \rightarrow CH_3As\begin{matrix} -ONa \\ -ONa \end{matrix} + H_2O$$

$$CH_3As\begin{matrix} -ONa \\ -ONa \end{matrix} + CH_3J \rightarrow NaJ + (CH_3)_2As\begin{matrix} =O \\ -ONa \end{matrix}$$

По окончании реакции спирт отгоняется и остаток обрабатывается разбавленной серной кислотой и раствором нитрита натрия. Выделяющийся иод и окислы азота удаляют нагреванием раствора; затем раствор насыщают содой, выпаривают в вакууме и натровую соль какодиловой кислоты извлекают абсолютным спиртом.

Какодиловая кислота представляет собой лишенное запаха, бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 200°, растворимое в воде и спирте. Она амфотерна и дает соли как со щелочами, так и с кислотами. Какодиловая кислота — очень устойчивое соединение и не разлагается даже при нагревании с азотной кислотой, царской водкой и перманганатом. Слабые восстановители — сернистая кислота, сернокислое железо — ее не восстанавливают; фосфорноватистая кислота, хлористое олово и иодистоводородная кислота восстанавливают какодиловую кислоту. Какодиловая кислота образует с едким натром и едким калием расплывающиеся на воздухе соли, из которых натровая соль — наиболее устойчивая.

Основным исходным веществом для получения какодиловых соединений содержащих группу $[(CH_3)_2As]$, является так называемая жидкость Кадэ [3,4,5], которая получается при перегонке смеси, состоя-

[1] Bunsen, A., *46*, 2 (1843).
[2] Auger, C. r., *137*, 925 (1903).
[3] Cadet de Gassicourt, Mém. math. phys., *3*, 623 (1760).
[4] Bunsen, Pogg, A., *40*, 219 (1837).
[5] Dumas, A., *107*, 148 (1838).

щей из мышьяковистого ангидрида и безводного уксуснокислого калия. Реакция протекает, главным образом, по следующей схеме:

$$4CH_3COOK + As_2O_3 \rightarrow [(CH_3)_2As]_2O + 2K_2CO_3 + 2CO_2$$

Эта жидкость представляет собой дымящее, воспламеняющееся на воздухе тяжелое масло. Жидкость Кадэ — довольно сложная смесь различных соединений, и окись какодила является лишь одним из них. Другое соединение, получающееся при этом процессе в довольно значительных количествах, — это какодил $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ — жидкость с температурой кипения 170° и температурой плавления — 6°.

Хлористый какодил получают следующим путем: смешивают жидкость Кадэ с концентрированной соляной кислотой и порошкообразной хлорной ртутью и всю эту массу подвергают перегонке [1]:

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2HCl \rightarrow H_2O + 2(CH_3)_2AsCl$$

Хлорная ртуть превращает какодил также в хлористый какодил:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2(CH_3)_2AsCl$$

Можно получить хлористый какодил другим способом, а именно какодиловую кислоту, смешанную с концентрированной соляной кислотой, восстанавливают фосфорноватистой кислотой или хлористым оловом [2,3]:

1. $2(CH_3)_2As(=O)OH + 2H_3PO_2 + 2HCl \rightarrow 2(CH_3)_2AsCl + 2H_2O + 2H_3PO_3$

2. $(CH_3)_2As(=O)OH + SnCl_2 + 3HCl \rightarrow (CH_3)_2AsCl + SnCl_4 + 2H_2O$

$(CH_3)_2AsBr$ [4] — диметилбромарсин — желтое масло с температурой кипения 128—129°; получается действием бромистого калия на спиртовой раствор хлористого какодила без доступа воздуха:

$$(CH_3)_2AsCl + KBr \rightarrow (CH_3)_2AsBr + KCl$$

$(CH_3)_2AsJ$ [5] — диметилиодарсин — желтое масло с температурой кипения 54—157°, застывающее при температуре —35° в светложелтые кристаллы. Это вещество получается действием раствора иодистого калия в ацетоне на диметилхлорарсин или насыщением раствора какодиловой кислоты и иодистого калия сернистым газом при постепенном прибавлении несколько разбавленной соляной кислоты:

$$(CH_3)_2AsCl + KJ \rightarrow KCl + (CH_3)_2AsJ$$

$$(CH_3)_2As(=O)OH + HJ + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + (CH_3)_2AsJ$$

$(CH_3)_2AsCN$ — цианистый какодил — представляет собой белые кристаллы с температурой плавления 37° и температурой кипения 162°. Очень летучее вещество, хорошо растворяется в спирте и эфире, нерастворимо в воде. Цианистый какодил получается при нагревании равных количеств окиси какодила с синильной кислотой в запаянной трубке или действием цианистой ртути на жидкость Кадэ в водном растворе [1,3]:

1. $[(CH_3)_2As]_2O + 2HCN \rightarrow 2(CH_3)_2AsCN + H_2O$
2. $[(CH_3)_2As]_2O + Hg(CN)_2 \rightarrow HgO + 2(CH_3)_2AsCN$
3. $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2 + Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + 2(CH_3)_2AsCN$

Кроме того, цианистый какодил может быть получен и таким методом. К триметиларсину в безводной среде присоединяется бромистый циан и от получающегося таким образом продукта присоединения при нагревании отщепляется бромистый метил [3]:

1. $(CH_3)_3As + BrCN \rightarrow (CH_3)_3As(Br)(CN)$

2. $(CH_3)_3As(Br)(CN) \rightarrow CH_3Br + (CH_3)_2AsCN$

$(CH_3)_2AsCNS$ — роданистый какодил — представляет собой жидкость с температурой кипения 92° при 17 *мм*. Он получается действием роданистого калия на хлористый какодил в среде ацетона:

$$(CH_3)_2AsCl + KCNS \rightarrow (CH_3)_2AsCNS + KCl$$

10. КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТИЛ- И ЭТИЛДИХЛОРАРСИНА

Для качественного определения метил- и этилдихлорарсина можно воспользоваться реакцией этих арсинов с водным или спиртовым насыщенным раствором сероводорода, в результате которой выпадает аморфный осадок арсинсульфида. Если вместо сероводорода взять водный раствор азотнокислой закиси ртути, то в присутствии метилдихлорарсина образуется темносерый осадок, содержащий металлическую ртуть, в присутствии же этилдихлорарсина выпадает белый осадок, который через несколько секунд становится серым.

Для количественного определения метил- и этилдихлорарсина определяется содержание в них мышьяка и галоида.

Содержание мышьяка определяется следующим образом. Навеску около 0,2 *г* метил- или этилдихлорарсина помещают в колбу Эрленмейера, растворяют в 5 *см*^{3} этилового спирта, прибавляют 10 *см*^{3} 2 *N* водного раствора едкого натра и нагревают с обратным холодильником в течение 10 минут. После этого к раствору добавляют 1—2 капли фенолфталеина и осторожно нейтрализуют 2 *N* серной кислотой до исчезновения красной окраски. Затем добавляют 50 *см*^{3} насыщенного раствора бикарбоната натрия ($NaHCO_3$) и титруют 0,1 *N* раствором иода в присутствии крахмала.

Процентное содержание мышьяка вычисляют по формуле:

$$\%\,As = a \cdot \frac{d \cdot 0{,}003747 \cdot 100}{b},$$

[1] Bunsen, A., *37*, 31 (1841).
[2] Auger, C. r., *142*, 1152 (1906).
[3] Steinkopf, Mieg, B., *53*, 1016 (1920).
[4] Lee, Thing, Dehn, Am. Soc., *45*, 2996 (1923).
[5] Burrows, Turner, Soc., *117*, 1376 (1920).

[1] Lee, Thing, Dehn, Am. Soc., *45*, 2996 (1923).
[2] Steinkopf, Schwen, B., *54*, 1456 (1921).
[3] Steinkopf, B., *54*, 841 (1921); Steinkopf, Dudek, Schmidt, B., *61*, 1911 (1928).

где *a*—количество кубических сантиметров строго 0,1 *N* раствора иода,

b—навеска метил- или этилдихлорарсина.

Для количественного определения галоида навеску около 0,2 *г* метил- или этилдихлорарсина помещают в колбу Эрленмейера, растворяют в 10 *см*³ этилового спирта, прибавляют 10 *см*³ 2 *N* раствора едкого натра и нагревают с обратным холодильником около 15 минут. После этого к раствору добавляют 50 *см*³ воды и подкисляют 20 *см*³ 1 *N* раствора HNO_3. Затем к раствору приливают 30 *см*³ · 0,1 *N* раствора азотнокислого серебра. Выпавший осадок AgCl отфильтровывают и промывают на фильтре водой до полного удаления $AgNO_3$ (проба промывных вод соляной кислотой). Фильтрат вместе с промывными водами титруют по Фольгарду 0,1 *N* раствором роданистого аммония в присутствии 1—2 *см*³ раствора железных квасцов в качестве индикатора.

Процентное содержание хлора вычисляют по формуле:

$$\%\,Cl = \frac{(a - c) \cdot 0{,}003545 \cdot 100}{b},$$

где *a* — количество кубических сантиметров строго 0,1 *N* раствора $AgNO_3$,

c — количество кубических сантиметров строго 0,1 *N* раствора роданистого аммония,

b — навеска метил- или этилдихлорарсина.

Для количественного определения содержания метил- или этилдихлорарсина в воздухе пары этих веществ просасывают через 2 склянки Дрекселя, содержащие по 25 *см*³ ледяной уксусной кислоты. Содержимое склянок разбавляют водой до 250 *см*³, прибавляют около 1 *г* иодистого калия и титруют иодом в присутствии крахмала.

Содержание метил- и этилдихлорарсина в воздухе можно определять и просасыванием воздуха через 3%-ный водный раствор едкого натра; этот раствор затем подкисляют разбавленной азотной кислотой и титруют азотнокислым серебром по Фольгарду.

11. ЛЮИЗИТ

Люизит получается действием ацетилена на треххлористый мышьяк в присутствии безводного треххлористого алюминия в виде смеси трех хлорвиниларсинов: первичного β-хлорвинилдихлорарсина, вторичного ββ′-дихлорвинилхлорарсина и третичного ββ′β″-трихлорвиниларсина:

$$ClCH = CH - AsCl_2 \quad (А)$$

$$\begin{matrix} ClCH = CH \\ \qquad\qquad \diagdown AsCl \\ ClCH = CH \end{matrix} \quad (Б)$$

$$\begin{matrix} ClCH = CH \\ ClCH = CH - As \\ ClCH = CH \end{matrix} \quad (В)$$

Люизит является отравляющим веществом, впервые синтезированным в самом конце империалистической войны 1914 — 1918 гг., и, таким образом, практической боевой проверки не получил.

Люизит получил свое название по фамилии американского химика W. Lee-Lewis'a, которому в Америке приписывают приоритет открытия этого вещества. Сам по себе этот факт не является вполне достоверным, и некоторые химики других стран оспаривают честь открытия люизита. Такое положение создалось потому, что работы по люизиту, которые, как теперь установлено, велись во время войны одновременно в Англии, Германии и Америке, вплоть до 1921 года не публиковались. Вместе с тем американцы, которые, несомненно, владели наилучшим рецептом для получения люизита, широко рекламировали его в печати, приписывая этому веществу необычайно токсическое действие, называя его «росой смерти».

По своему токсическому действию люизит является «кожно нарывным» отравляющим веществом со значительным общеядовитым действием. Люизит действует на кожные покровы, а также раздражает слизистые оболочки носа, горла и дыхательных путей. Ядовитые свойства люизита вследствие его большой способности всасываться, проявляются независимо от способа попадания в организм. Наибольшим токсическим действием обладает первичный продукт β-хлорвинилдихлорарсин; вторичный ββ′-дихлорвинилхлорарсин хотя и обладает кожным действием, но значительно меньшим, чем β-хлорвинилдихлорарсин. Раздражающее же действие вторичного продукта значительно сильнее первичного. Третичный ββ′β″-трихлорвиниларсин не обладает ни сильным кожным, ни раздражающим действием.

Смертельная концентрация паров β-хлорвинилдихлорарсина по американским данным, при 10-минутной экспозиции равна 0,12 *мг/л* и 0,048 *мг/л* при 30 минутной экспозиции. Непереносимая раздражающая концентрация при 1-минутной экспозиции 0,0003 *мг/л*.

Начальные симптомы действия паров люизита — раздражение верхних дыхательных путей, которое проявляется в чихании, кашле и выделении носовой слизи. В дальнейшем появляются боли в груди, тошнота, рвота, головные боли и общая слабость. Пары люизита могут вызвать поражение, начиная с концентрации 0,33 *мг/л*. При действии люизита на кожу в жидком состоянии быстро появляются ощущения боли и жжения на пораженном месте кожи, покраснение и отек пораженного и соседнего участков кожи. Через 4—5 часов образутюся пузыри. Затем наступает изъязвление пораженного участка, которое медленно заживает с образованием рубца. Если на кожу попадает смертельное количество люизита, то кожное действие не успевает иногда целиком развиться вследствие быстрого наступления смерти. Смертельные дозы люизита при нанесении на кожу равны 35 *мг* на 1*кг* веса для собак, 10 *мг* на 1 *кг* веса для кошек и 6 *мг* на 1 *кг* веса для кроликов (Черкес).

В довоенное время реакция между треххлористым мышьяком и ацетиленом изучалась очень мало. Впервые эта реакция была описана Ньюландом в 1904 году [1], который показал, что она идет лишь в присутствии треххлористого алюминия.

В 1914 году Эмиль Фишер [2] изучал взаимодействие между треххлористым мышьяком и некоторыми соединениями, содержащими тройную связь. Ему удалось получить продукт присоединения

[1] I. Nieuwland, Some reactions of acetylene, Dissertation, Notre Dame University, Indiana, 1904.

[2] Fischer, A., *403*, 106 (1914).

треххлористого мышьяка к тройной связи одноосновной непредельной кислоты состава $C_{22}H_{40}O_2$ путем продолжительного нагревания этих веществ при 140°. Продукт реакции, полученный с очень небольшим выходом, представлял собой кристаллическое вещество и имел в своем составе группу

$$\begin{array}{ccccc} Cl & - & C & = & C - AsCl_2. \\ & & | & & | \\ & & R & & R' \end{array}$$

В дальнейшем, в 1919 году, эту реакцию изучал химик Даферт [1], опыты которого над взаимодействием треххлористого мышьяка с ацетиленом проводились вначале без катализатора, а затем в присутствии безводного треххлористого алюминия. В последнем случае ему удалось выделить тяжелое масло с температурой кипения 108° при 7 *мм* и $d_4^{15} = 1{,}6910$. Даферт рассматривал полученное им вещество как молекулярное соединение следующего состава: $AsCl_3 \cdot 2CH \equiv CH$.

Первым сообщением о работах по получению люизита явилась статья англичан Грина и Прайса [2], опубликованная в 1921 году, с изложением их способа получения люизита. Эта статья, в которой англичане заявили о себе как об авторах, впервые получивших люизит, дала повод к полемике о приоритете в этом вопросе и побудила американцев, в частности Льюиса, опубликовать, правда с некоторым опозданием, способ получения и физико-химические свойства люизита. Виланд и Бломер [3] в 1923 году опубликовали способ получения люизита, правда, менее совершенный, нежели способ Льюиса.

β-хлорвинилдихлорарсин $ClCH{=}CH - AsCl_2$(A)

Физические свойства. β-хлорвинилдихлорарсин представляет собой тяжелую, бесцветную, нерастворимую в воде жидкость. В большинстве органических растворителей β-хлорвинилдихлорарсин растворяется. Он смешивается во всех отношениях с абсолютным спиртом, бензолом, керосином и парафиновым маслом.

Не совсем чистый бесцветный β-хлорвинилдихлорарсин при хранении становится фиолетовым или темнокрасным. При нормальном давлении β-хлорвинилдихлорарсин кипит при 190° с разложением [4].

Температуры кипения β-хлорвинилдихлорарсина под уменьшенным давлением по некоторым данным следующие:

Таблица 106

t° C	96 [5]	93—94 [6]	77—78 [7]	76,1 [8]
p *мм* Hg	30	24	12	10

[1] Dafert, Monatsh. f. Chem., *40*, *40*, 313 (1919).
[2] Green, Price, Soc., *119*, 448 (1921).
[3] Wieland, Bloemer, A., *431*, 30 (1928).
[4] Lewis, Perkins, Ind. Eng. Chem., *15*, 290 (1923).
[5] Green, Price, Soc., *119*, 448 (1921).
[6] Burton, Gibson, Soc., 464 (1926).
[7] Wieland, Bloemer, A., *431*, 30 (1923).
[8] Gibson, Johnson, Soc., 753 (1931).

Температура плавления β-хлорвинилдихлорарсина +0,1° [1,2]; удельный вес его $d_4^{23} = 1{,}8819$ [1], $d_4^{26,1} = 1{,}8754$ [2].

Упругость его пара может быть вычислена по следующей формуле: $\lg p = 9{,}123 - \frac{2781{,}69}{T}$ [3]; показатель преломления при 23,7° $n_c = 1{,}6025$, $n_D = 1{,}6092$, $n_F = 1{,}6251$ [1].

Химические свойства. Реакция с водой и щелочами [3]. Водой β-хлорвинилдихлорарсин гидролизуется уже при обыкновенной температуре, причем в реакции принимает участие лишь галоид, находящийся у мышьякового атома. Гидролиз β-хлорвинилдихлорарсина — реакция обратимая, и выделяющаяся при этом соляная кислота направляет процесс в обратную сторону, в результате чего устанавливается состояние равновесия. Для полного гидролиза необходимо применить большое количество воды или, лучше всего, проводить реакцию в присутствии небольшого количества щелочи, которая, нейтрализуя кислоту, будет выводить ее из сферы реакции. При гидролизе образуется β-хлорвиниларсиноксид по следующему уравнению:

$$ClCH{=}CH - AsCl_2 + H_2O \rightleftarrows 2HCl + ClCH{=}CH - AsO$$

Лучше всего β-хлорвиниларсиноксид получается, если β-хлорвинилдихлорарсин смешать с половинным по объему количеством воды и к полученной смеси медленно при помешивании и охлаждении прибавлять разбавленный аммиак [4]:

$$ClCH{=}CH{-}AsCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow 2NH_4Cl + H_2O + ClCH{=}CH{-}AsO$$

β-хлорвиниларсиноксид представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 143°. В воде он растворяется плохо, лучше—в спирте, особенно при нагревании. При действии крепких щелочей β-хлорвинилдихлорарсин разлагается. При этом может количественно выделяться ацетилен, если берется щелочь не ниже, чем 25—30%-ная, в случае NaOH. Реакция протекает при любой температуре по уравнению:

$$2ClCH{=}CHAsCl_2 + 6KOH \rightarrow 2CH{\equiv}CH + As_2O_3 + 3H_2O + 6KCl$$

Реакция с сероводородом [4,5,6]. Если раствор β-хлорвинилдихлорарсина в абсолютном спирте насыщать сероводородом, то получается β-хлорвиниларсинсульфид:

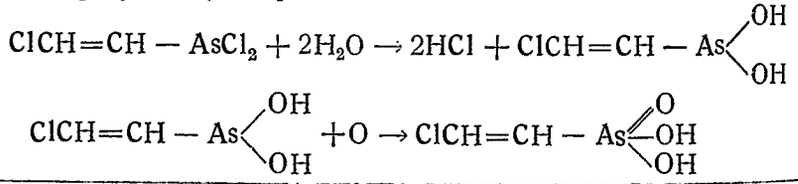
$$ClCH{=}CH - AsCl_2 + H_2S \rightarrow 2HCl + ClCH{=}CHAsS$$

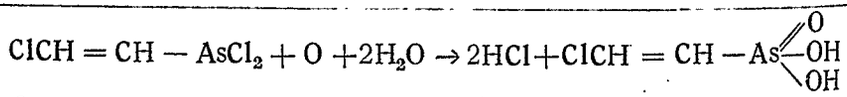
Чистый β-хлорвиниларсинсульфид представляет собой кристаллы в виде бледножелтых пластинок, обладающих слабым неприятным запахом. Он нерастворим в воде, легко растворим в сероуглероде,

[1] Johnson, B., *65*, 294 (1932).
[2] Gibson, Johnson, Soc., 753 (1931).
[3] Lewis, Perkins, Ind. Eng. Chem., *15*, 290 (1923).
[4] Lewis, Stiegler, Am. Soc., *47*, 2546 (1925).
[5] Mann, Pope, Soc., *121*, 1754 (1922).
[6] Журнал общей химии, *1*, 411 (1931).

хуже—в бензоле и эфире. Температура плавления β-хлорвиниларсинсульфида 114° [1]. Он не перегоняется без разложения даже в вакууме.

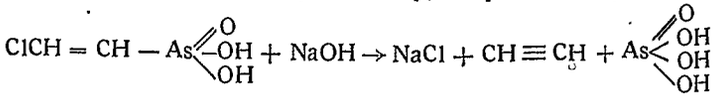
Окисление β-хлорвинилдихлорарсина [2,3]. При окислении β-хлорвинилдихлорарсина азотной кислотой или перекисью водорода образуется β-хлорвинилмышьяковая кислота:





Окисление протекает на холоду, после чего выпадает β-хлорвинилмышьяковая кислота в виде бесцветных кристаллов. Кислота кристаллизуется из смеси равных объемов ацетона и четыреххлористого углерода в виде длинных, тонких иголочек с температурой плавления 129—130°. Она растворима в воде и спирте. Если дольше нагревать β-хлорвинилмышьяковую кислоту при 110—115°, то она теряет одну частицу воды и превращается в свой ангидрид $ClCH{=}CHAsO_2$, который представляет собой белый гигроскопический порошок, разлагающийся при 242°.

При нагревании β-хлорвинилмышьяковой кислоты с избытком щелочи она полностью распадается на мышьяковую кислоту, хлористый натрий и ацетилен:



β-хлорвинилмышьяковая кислота образует соли. Однозамещенная натровая соль кислоты кристаллизуется в виде гексагональных пластинок или длинных иголок, плавящихся при 163° с разложением. Серебряная соль $ClCH{=}CHAs(=O)(OAg)OAg$ получается при обработке кислоты аммиачным раствором свежеосажденной окиси серебра. Эта соль нерастворима в воде и спирте. В чистом виде она устойчива против света. При нагревании с азотной кислотой разлагается.

Реакция с галоидами [4,5]. При осторожном хлорировании β-хлорвинилдихлорарсина в результате распада образующегося вначале арсинтетрахлорида получаются треххлористый мышьяк и 1-, 2-дихлорэтилен, который при дальнейшем хлорировании превращается в тетрахлорэтан:

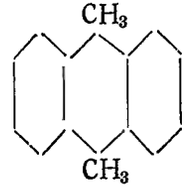
1. $ClCH{=}CH - AsCl_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH{=}CH - AsCl_4$
2. $ClCH{=}CH - AsCl_4 \rightarrow AsCl_3 + ClCH{=}CHCl$
3. $ClCH{=}CHCl + Cl_2 \rightarrow Cl_2CH - CHCl_2$

[1] Варшавский, Am. Soc., *57*, 2012 (1935).
[2] Lewis, Stiegler, Am. Soc., *47*, 2546 (1925).
[3] Mann, Pope, Soc., *121*, 1754 (1922).
[4] Green, Price, Soc., *119*, 448 (1921).
[5] Lewis, Perkins, Journ. Ind. Eng. Chem., *15*, 290 (1923).

Аналогичным образом протекает реакция β-хлорвинилдихлорарсина с бромом. Сначала образуется 1-, 2-хлорбромэтилен, который при дальнейшем бромировании превращается в хлортрибромэтан:

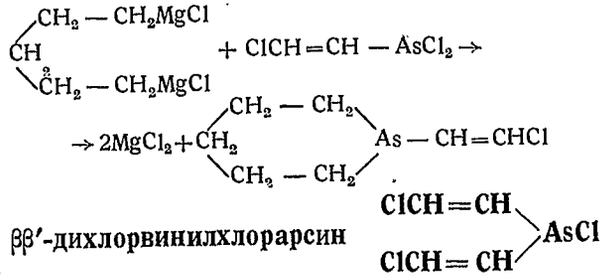
1. $ClCH{=}CH - AsCl_2 + Br_2 \rightarrow ClCH{=}CH - AsCl_2Br_2$
2. $ClCH{=}CH - AsCl_2Br_2 \rightarrow ClCH{=}CHBr + AsCl_2Br$
3. $ClCH{=}CHBr + Br_2 \rightarrow ClCHBr - CHBr_2$

Продукт присоединения брома к хлорвинилдихлорарсину можно выделить в свободном виде, если к раствору хлорвинилдихлорарсина в четыреххлористом углероде медленно прибавлять раствор брома в том же растворителе. При взбалтывании выделяются тонкие листочки продукта присоединения с температурой плавления 122°. Из других реакций β-хлорвинилдихлорарсина следует отметить, что в присутствии безводного треххлористого алюминия он вступает во взаимодействие с бензолом, образуя 9-, 10-диметилантрацен:



с температурой плавления 180—181° [1].

С магниевым производным α, ε-дихлорпропана в эфирной среде β-хлорвинилдихлорарсин реагирует с образованием циклопентаметилен-β-хлорвиниларсина, имеющего температуру кипения 81—91° при 5 *мм* [2]:



ββ′-дихлорвинилхлорарсин

Физические свойства. ββ′-дихлорвинилхлорарсин представляет собой бесцветную, нерастворимую в воде и разбавленных кислотах жидкость. В большинстве органических растворителей он хорошо растворяется. Под обыкновенным давлением ββ′-дихлорвинилхлорарсин кипит при 230° с разложением [3] и 115—116° при 13 *мм* [1].

Удельный вес ββ′-дихлорвинилхлорарсина $d_4^{24,1} = 1{,}6926$, $d_4^{27,1} = 1{,}6884$ [1]. Показатель преломления при 23,4°: $n_C = 1{,}6014$, $n_D = 1{,}6080$ и $n_F = 1{,}6250$ [4].

Упругость пара [3] может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 9{,}983 - \frac{3295{,}3}{T}.$$

[1] Gibson, Johnson, Soc., 2785 (1930).
[2] B., *67*, 730 (1934).
[3] Lewis, Perkins, Ind. Eng. Chem., *15*, 290 (1923).
[4] Johnson, B., *65*, 294 (1932).

Химические свойства. Реакция с водой и щелочами[1]. ββ′-дихлорвинилхлорарсин водой гидролизуется медленно. Значительно быстрее протекает гидролиз со слабыми щелочами. В результате гидролиза образуется ββ′-дихлорвиниларсиноксид — кристаллическое вещество с температурой плавления 62—63°:

$$2(ClCH=CH)_2AsCl + H_2O \rightarrow 2HCl + \begin{matrix}(ClCH=CH)_2As\\(ClCH=CH)_2As\end{matrix}\!\!>O$$

ββ′-дихлорвиниларсиноксид нерастворим в воде, очень мало растворим в холодном спирте и хорошо растворяется в горячем спирте и эфире.

При действии крепких щелочей ββ′-дихлорвинилхлорарсин разлагается с выделением ацетилена. В противоположность β-хлорвинилдихлорарсину в этом случае реакция протекает лишь при повышенной температуре, начиная с 37°:

$$2(ClCH=CH)_2AsCl + 6KOH \rightarrow 4CH\equiv CH + As_2O_3 + 3H_2O + 6KCl$$

Реакция с сероводородом. Если в спиртовый раствор ββ′-дихлорвинилхлорарсина пропускать сероводород, то выделяется сульфид в виде масла:

$$2(ClCH=CH)_2AsCl + H_2S \rightarrow 2HCl + \begin{matrix}(ClCH=CH)_2As\\(ClCH=CH)_2As\end{matrix}\!\!>S$$

ββ′-дихлорвиниларсинсульфид представляет собой желто-коричневую клейкую массу, нерастворимую в воде и растворяющуюся в спирте.

Реакции с окислителями[1,2]. При окислении ββ′-дихлорвинилхлорарсина окислителями—перекисью водорода или разбавленной азотной кислотой образуется ββ′-дихлорвинилмышьяковая кислота:

$$(ClCH=CH)_2AsCl + H_2O \rightarrow HCl + (ClCH=CH)_2As-OH$$

$$(ClCH=CH)_2AsOH + O \rightarrow (ClCH=CH)_2As\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$$

$$(ClCH=CH)_2AsCl + H_2O + O \rightarrow HCl + (ClCH=CH)_2As\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$$

Кислота кристаллизуется из воды в виде блестящих длинных призм с температурой плавления 120—122°. Если окисление ββ′-дихлорвинилхлорарсина вести крепкой азотной кислотой, то выделяется твердое вещество, которое перекристаллизовывается из хлорформа

---

[1] Lewis, Steigler, Am. Soc., *47*, 2546 (1925).
[2] Mann, Pope, Soc., *121*, 1754 (1922).

в виде бесцветных игольчатых кристаллов с температурой плавления 99°. Это соединение представляет собой нитрат кислоты:

$$(ClCH=CH)_2As\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}\cdot HNO_3$$

При гидролизе этой соли водным спиртом с прибавлением небольшого количества щелочи для нейтрализации азотной кислоты образуется свободная ββ′-дихлорвинилмышьяковая кислота. ββ′-дихлорвинилмышьяковую кислоту можно также выделить при кипячении ββ′-дихлорвинилхлорарсина с раствором хлорамина-Т.

Кислота не образует аммонийной соли, но образует соли калия и натрия. Калиевая соль ββ′-дихлорвинилмышьяковой кислоты получается выпариванием водноспиртового раствора кислоты с эквивалентным количеством едкого калия. Она содержит четыре частицы воды $(ClCH=CH)_2As\begin{matrix}=O\\-OK\end{matrix}\cdot 4H_2O$ и кристаллизуется в виде бесцветных пластинок с температурой плавления 49°. Безводная калиевая соль этой кислоты получается после просушки ее над фосфорным ангидридом в виде белого гигроскопического порошка, плавящегося при 158°, с разложением. Натровая соль получается аналогичным образом и также содержит четыре частицы воды $(ClCH=CH)_2As\begin{matrix}=O\\-ONa\end{matrix}\cdot 4H_2O$. Она выделяется в виде бесцветных пластинчатых кристаллов с температурой плавления 70°.

Реакции с галоидами[1,2]. При осторожном хлорировании или бромировании ββ′-дихлорвинилхлорарсина образуется, как и при действии галоидов на β-хлорвинилдихлорарсин, 1-2-дихлорэтилен и 1-2-хлорбромэтилен, которые при избытке галоида превращаются в тетрагалоидопроизводные этана. Схемы хлорирования и бромирования могут быть изображены таким образом:

1. $(ClCH=CH)_2AsCl + Cl_2 \rightarrow (ClCH=CH)_2AsCl_3$
2. $(ClCH=CH)_2AsCl_3 \rightarrow ClCH=CH-AsCl_2 + ClCH=CHCl$
3. $ClCH=CHCl + Cl_2 \rightarrow Cl_2CH-CHCl_2$

1. $(ClCH=CH)_2AsCl + Br_2 \rightarrow (ClCH=CH)_2AsCl\cdot Br_2$
2. $(ClCH=CH)_2AsCl\cdot Br_2 \rightarrow ClCH=CH-AsClBr + ClCH=CHBr$
3. $(ClCH=CHBr + Br_2 \rightarrow BrClCH-CHBr_2$

Образующийся первичный люизит дальнейшим действием на него хлора или брома в свою очередь распадается по приведенной ранее схеме.

ββ′-дихлорвинилхлорарсин реагирует с магнийорганическими соединениями, полученными из магния и иодистого метила, иодистого этила и α-бромнафталина[3], образуя третичные производные люизита:

ββ′-хлорвинилметиларсин $\begin{matrix}ClCH=CH\\ClCH=CH\end{matrix}\!\!>As-CH_3$ — бесцветное

---

[1] Green, Price, Soc., *119*, 448 (1921).
[2] Lewis, Perkins, Ind. Eng. Chem., *15*, 290 (1923).
[3] Lewis, Stiegler, Am. Soc., *47*, 2546 (1925).

масло, обладающее неприятным запахом. Оно нерастворимо в воде, растворимо в эфире и абсолютном спирте.

ββ′-хлорвинилэтиларсин $\begin{matrix}ClCH=CH\\ClCH=CH\end{matrix}\!\!>As-C_2H_5$ — бесцветное масло. Оба вещества при нагревании с иодистым метилом в запаянной трубке превращаются в кристаллические вещества, представляющие собой иодистый ββ′-хлорвинилдиметиларсоний $\begin{matrix}ClCH=CH\\ClCH=CH\end{matrix}\!\!>As(CH_3)_2\,J$ и иодистый ββ′-хлорвинилметилэтиларсоний $\begin{matrix}ClCH=CH\\ClCH=CH\end{matrix}\!\!>As(C_2H_5)(CH_3)\,J$. Первое вещество при нагревании до 243° разлагается на свои исходные компоненты, а второе при нагревании до 234° возгоняется без разложения.

ββ′-хлорвинил-α-нафтиларсин $\begin{matrix}ClCH=CH\\ClCH=CH\end{matrix}\!\!>As-C_{10}H_7$ — желтое, нерастворимое в воде масло. Оно не кристаллизуется и в вакууме не перегоняется.

ββ′β″-трихлорвиниларсин $\begin{matrix}ClCH=CH\\ClCH=CH\\ClCH=CH\end{matrix}\!\!>As$

Физические свойства. ββ′β″-трихлорвиниларсин представляет собой бесцветную жидкость, нерастворимую в воде, разбавленных кислотах и, в отличие от первичного и вторичного продуктов, также в спирте. В большинстве органических растворителей он растворим.

При охлаждении ββ′β″-трихлорвиниларсин застывает в твердую массу, которая закристаллизовывается в виде белых длинных игл с температурой плавления +18° [1]. При нормальном давлении вещество кипит при 260° [2], с разложением; при 12 *мм* [1] температура кипения 136,5—137,5°. Его удельный вес $d_4^{22}=1{,}5685$ [1], $d_4^{23{,}7}=1{,}5664$ [3]. Показатель преломления при 23,7°: $n_C=1{,}5939$, $n_D=1{,}6005$, $n_F=6158$ [3].

Упругость пара может быть вычислена по формуле [2]:

$$\lg p = 9{,}159 - \frac{3812{,}43}{T}$$

Химические свойства. Водой ββ′β″-трихлорвиниларсин не гидролизуется.

Реакция с галоидами [4]. При хлорировании или бромировании ββ′β″-трихлорвиниларсина галоид присоединяется непосредственно к атому мышьяка. Так, например, при осторожном бромировании ββ′β″-трихлорвиниларсина, растворенного в керосине, на холоду выпадают бесцветные иглы ββ′β″-трихлорвиниларсиндибромида с температурой плавления 107°:

$$(ClCH=CH)_3As + Br_2 \rightarrow (ClCH=CH)_3AsBr_2$$

[1] Gibson, Johnson, Soc., 753 (1931).
[2] Lewis, Perkins, Ind. Eng. Chem., *15*, 290 (1923).
[3] Johnson, B., *65*, 294 (1932).
[4] Mann, Pope, Soc., *121*, 1754 (1922).

Реакция с окислителями [1, 2, 3]. При нагревании ββ′β″-трихлорвиниларсина с крепкой азотной кислотой образуются бесцветные кристаллы ββ′β″-трихлорвиниларсингидроксинитрата $(ClCH=CH)_3As\cdot(OH)\cdot NO_3$, которые после перекристаллизации из воды или хлороформа плавятся при 103°.

Если водный раствор гидрооксинитрата обработать эквивалентным количеством едкого натра, то получается ββ′β″-трихлорвиниларсиноксид $(ClCH=CH)_3AsO$, который извлекается из раствора хлороформом. После отгонки хлороформа осадок перекристаллизовывается из смеси бензола с небольшим количеством четыреххлористого углерода. Оксид получается в виде длинных, бесцветных иголок или пластинок, которые плавятся с разложением при 154°. ββ′β″-трихлорвиниларсиноксид можно также получить в результате обработки ββ′β″-трихлорвиниларсиндибромида едким натром.

ββ′β″-трихлорвиниларсин способен давать двойные соли с целым рядом веществ. Если смешать спиртовые растворы ββ′β″-трихлорвиниларсина и иодистой ртути, то после непродолжительного нагревания образуется светложелтый осадок двойной соли: $(ClCH=CH)_3As\cdot HgJ_2$; после перекристаллизации из спирта это вещество плавится при 150—156°.

Аналогичным образом получается двойная соль ββ′β″-трихлорвиниларсина с хлористым золотом: $(ClCH=CH)_3As\cdot AuCl$.

Реакция обычно протекает на холоду, и после того как раствор становится бесцветным, из него выпадают белые кристаллы, которые плавятся при 123° с разложением.

Двойная соль ββ′β″-трихлорвиниларсина с азотнокислым серебром $(ClCH=CH)_3As\cdot AgNO_3$ получается при смешении раствора ββ′β″-трихлорвиниларсина в абсолютном спирте с избытком $AgNO_3$, растворенным в кипящем абсолютном спирте. После перекристаллизации полученного осадка из небольшого количества абсолютного спирта образуются длинные тонкие иглы с температурой плавления 144°.

Если, наоборот, раствор $AgNO_3$ в абсолютном спирте обработать избытком ββ′β″-трихлорвиниларсина, то получается двойная соль состава:

$$[(ClCH=CH)_2As]_2\cdot AgNO_3$$

При смешении алкогольных растворов хлористого палладия с ββ′β″-хлорвиниларсином на холоду образуются длинные желтовато-коричневые иглы двойной соли ββ′β″-трихлорвиниларсина с хлористым палладием $(ClCH=CH)_3As\cdot PdCl_2$, которая плавится с разложением при 196°. Вещество растворяется в эфире и ацетоне.

Если нагревать ββ′β″-трихлорвиниларсин в запаянной трубке в течение продолжительного времени с иодистым метилом, то образуется иодистый трихлорвинилметиларсоний [3, 4]:

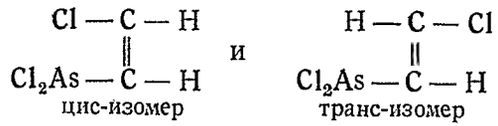
$$(ClCH=CH)_3As + CH_3J \longrightarrow (ClCH=CH)_3As(CH_3)J$$

который растворяется в 95%-ном спирте и образует игольчатые кристаллы с температурой плавления 209° [3, 4].

[1] Журнал общей химии, *1*, 411 (1931).
[2] Lewis, Perkins, Journ. Ind. Eng. Chem., *15*, 290 (1923).
[3] Lewis, Stiegler, Am. Soc., *47*, 2546 (1925).
[4] Mann, Pope, Soc., *121*, 1754 (1922).

При непродолжительном кипячении ββ′β″-трихлорвиниларсина с хлорамином-Т в ацетоновой среде выпадают после удаления ацетона бесцветные пластинки ββ′β″-трихлорвиниларсин-*n*-толуолсульфонимина [1]: $(ClCH{=}CH)_3As{=}N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot H_2O$, температура плавления которого 124°.

α-люизит может существовать в виде двух стереоизомеров:



цис-изомер и транс-изомер

β- и γ-люизиты могут соответственно существовать в виде трех и четырех изомеров.

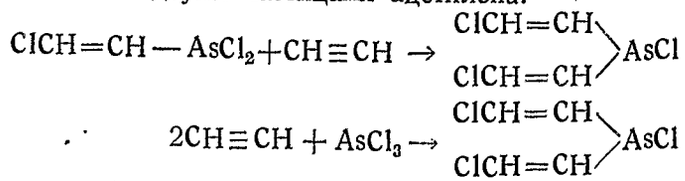
12. ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮИЗИТА [1,2,3,4]

Люизит образуется путем насыщения треххлористого мышьяка ацетиленом в присутствии безводного треххлористого алюминия как катализатора. Этот процесс протекает таким образом, что по окончании реакции получается смесь, состоящая из всех трех хлорвинилларсинов: первичного β′-хлорвинилдихлорарсина $ClCH{=}CH{-}AsCl_2$, вторичного ββ′-дихлорвинилхлорарсина $(ClCH{=}CH)_2AsCl$ и третичного ββ′β″-трихлорвиниларсина $(ClCH{=}CH)_3As$.

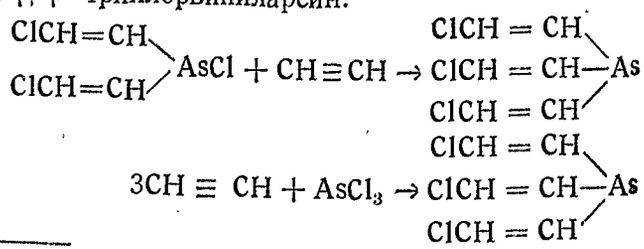
Схематически процесс образования люизита можно изобразить таким образом. Вначале одна частица ацетилена реагирует с треххлористым мышьяком по уравнению:

$$CH{\equiv}CH + AsCl_3 \rightarrow ClCH{=}CH{-}AsCl_2$$

Затем к образовавшемуся β-хлорвинилдихлорарсину присоединяется еще одна частица ацетилена, что равносильно реакции треххлористого мышьяка с двумя частицами ацетилена:



Наконец, ββ′-дихлорвинилхлорарсин реагирует с ацетиленом и образуется ββ′β″-трихлорвиниларсин:

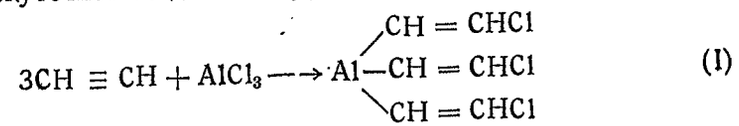


[1] Mann, Pope, Soc., *121*, 1754 (1922).
[2] Green, Price, Soc., *119*, 448 (1921).
[3] Lewis, Perkins, Ind. Eng. Chem., *15*, 290 (1923).
[4] Lewis, Stiegler, Am. Soc., *47*, 2546 (1925).

Все три реакции образования первичного, вторичного и третичного люизитов протекают одновременно и параллельно, причем скорость их, повидимому, неодинакова. Вследствие этого образующийся продукт в главной своей массе (50%) состоит из третичного ββ′β″-трихлорвиниларсина, в значительно меньшем количестве из остальных компонентов, притом все компоненты находятся в форме комплексных соединений с $AlCl_3$.

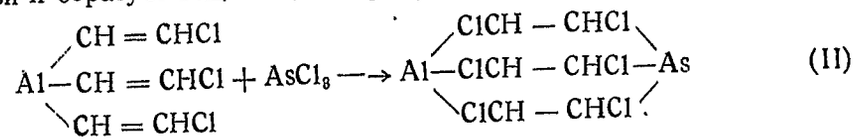
Однако реакция между ацетиленом и треххлористым мышьяком в присутствии треххлористого алюминия оказывается значительно более сложной, нежели это показано в приведенной схеме, и роль треххлористого алюминия в этом процессе и в связи с этим факт образования подавляющего количества третичного ββ′β″-трихлорвиниларсина остаются совершенно неясными. Наиболее распространенное объяснение механизма этой реакции принадлежит Льюису и Перкинсу, которое в дальнейшем было более детально обосновано в работе Льюиса и Стиглера.

По их мнению, в первый момент реакции три молекулы ацетилена присоединяются к треххлористому алюминию, в результате чего образуется промежуточное соединение (I).



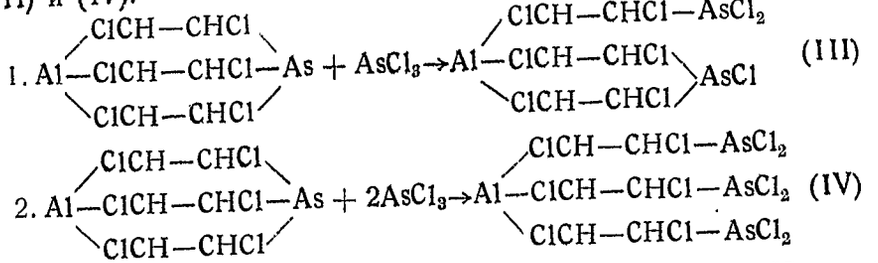
(I)

Промежуточное соединение (I) вступает затем во взаимодействие с треххлористым мышьяком, который присоединяется по месту двойной связи и образует вещество, которому они приписывают формулу (II):



(II)

Получающееся таким образом вещество (II) в свою очередь реагирует с избытком треххлористого мышьяка, и, в зависимости от того, вступают ли в реакцию одна или две частицы $AsCl_3$, образуются соединения (III) и (IV):

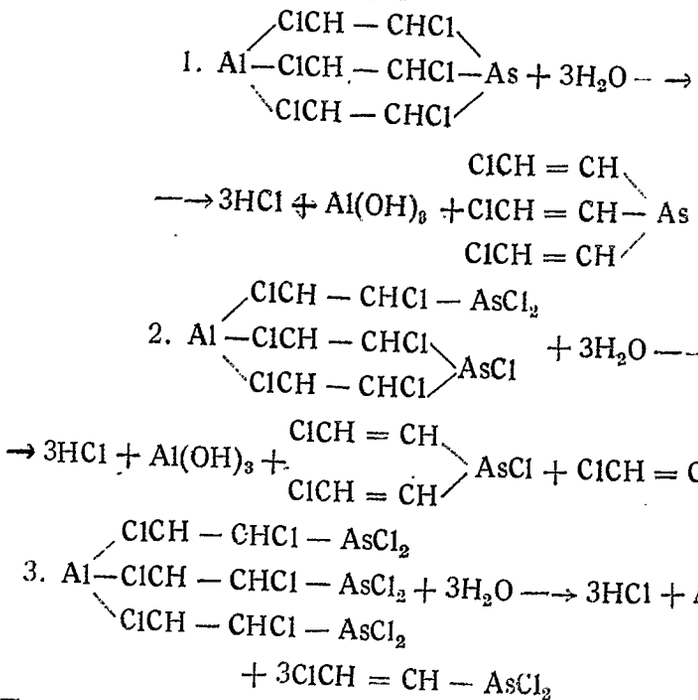


(III)

(IV)

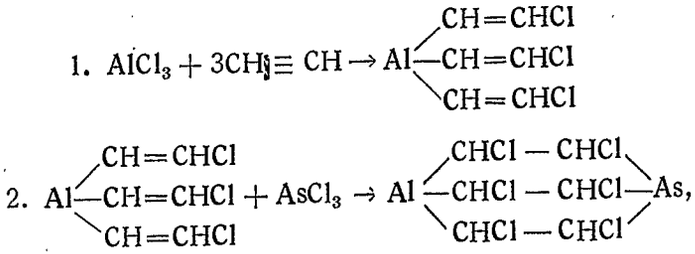
При дальнейшем разложении соединений (II), (III) и (IV) водой отщепляется треххлористый алюминий, который тут же водой гидролизуется, и одновременно соответственно образуются третичный

ββ′β″-трихлорвиниларсин, вторичный ββ′-дихлорвинилхлорарсин и первичный β′-хлорвинилдихлорарсин:



Предположение о том, что в первую очередь образуется промежуточное вещество (II) $Al(ClCH-CHCl-)_3As$ в результате взаимодействия треххлористого мышьяка с продуктом присоединения трех частиц ацетилена к треххлористому алюминию $Al(CH=CHCl)_3$, по мнению Льюиса и Перкинса, основано на следующем. Если нагревать третичный ββ′β″-трихлорвиниларсин с треххлористым мышьяком, то образуются, как это будет показано ниже, первичный β-хлорвинилдихлорарсин и вторичный ββ′-дихлорвинилхлорарсин. При определенных температурных условиях в полученной системе наступает состояние равновесия, и относительное количество всех четырех компонентов в дальнейшем не изменяется. При процессе образования люизита все указанные четыре компонента, как известно, имеются, между тем свежеприготовленная реакционная смесь при разложении водой дает большее количество третичного ββ′β″-трихлорвиниларсина, чем то, которое должно быть (при одинаковом содержании ацетилена) в системе $AsCl_3$. β′-хлорвинилдихлорарсина, ββ′-дихлорвинилхлорарсина и ββ′β″-трихлорвиниларсина, находящейся в состоянии равновесия. Иначе

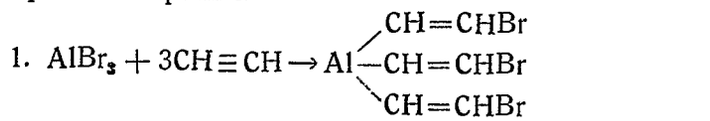
говоря, образование промежуточного вещества $Al(ClCH-CHCl-)_3As$ является тем фактором, благодаря которому получается больше ββ′β″-трихлорвиниларсина, чем это соответствовало бы положению равновесия. Далее необходимо отметить, что если свежеприготовленной реакционной смеси дать постоять при комнатной температуре или нагреть ее в присутствии $AsCl_3$, то количество первичного и вторичного хлорвиниларсинов, получаемых затем при разложении водой, значительно повышается за счет третичного. Это дополнительно указывает на то, что вначале происходит реакция образования промежуточного вещества (II), которая, таким образом, является основной, и уже впоследствии образуются промежуточные вещества (III) и (IV). Такое объяснение механизма реакции находит себе подтверждение и в том неоднократно наблюдаемом факте, что в отсутствии треххлористого алюминия или другого подходящего катализатора реакции присоединения ацетилена к треххлористому мышьяку не происходит. Вместе с тем, если процесс образования люизита действительно протекает с образованием промежуточных соединений (I) и (II) по уравнениям:

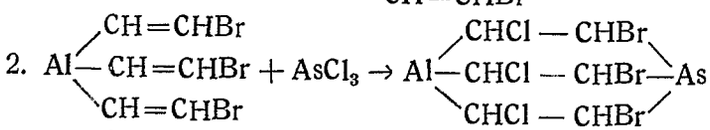


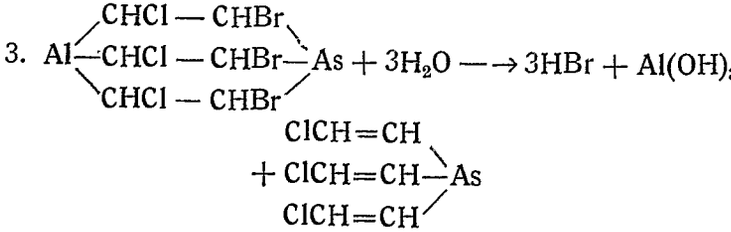
то очень легко заметить, что галоиды мышьяка и алюминия становятся, как это показано в приведенных уравнениях, к углеродным атомам, находящимся в β-положении по отношению к своему металлу. Так как известно, что в люизите галоид находится в β-положении, то очевидно, что при гидролизе промежуточного соединения галоидные арсины получаются с теми атомами галоида, которые первоначально принадлежали $AsCl_3$, а галоидоводородная кислота—с теми, которые имелись в $AlCl_3$. Таким образом в получаемом галоидном виниларсине галоид будет именно тот, который был первоначально связан с мышьяком, применяемым для реакции, а не тот, который принадлежал алюминию.

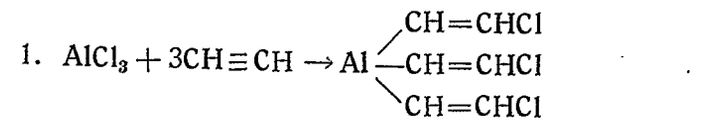
Следовательно, хлорвиниларсины могут быть получены в том случае, если исходным веществом будет служить треххлористый мышьяк; для получения же бромвиниларсинов необходимо применить трехбромистый мышьяк. Этот вывод целиком подтверждается опытом. Действительно, если насыщать треххлористый мышьяк ацетиленом, то в присутствии трехбромистого алюминия, так же как и треххлористого алюминия, получаются лишь хлорвиниларсины. Наоборот, при взаимодействии ацетилена с трехбромистым мышьяком в присут-

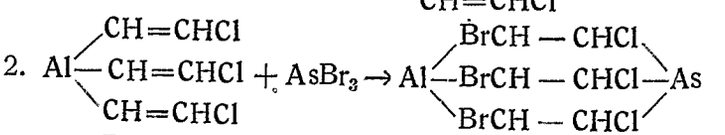
ствии как треххлористого, так и трехбромистого алюминия получаются лишь бромвиниларсины:

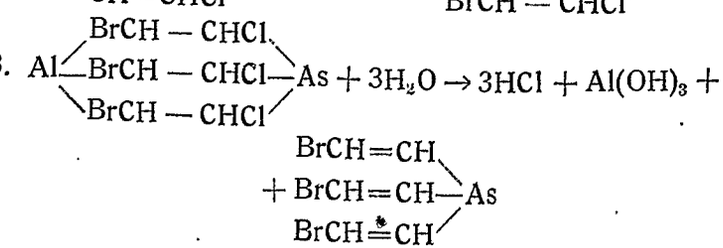




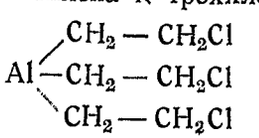








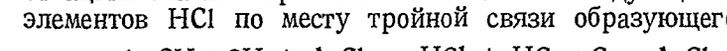
Гипотеза Льюиса и Стиглера вызывает возражение со стороны некоторых авторов [1], которые считают, что она не может объяснить синтез β-хлорэтиларсинов из этилена и треххлористого мышьяка в присутствии треххлористого алюминия, так как соответствующий веществу (I) продукт присоединения этилена к треххлористому алюминию



был бы уже насыщенным и неспособным к присоединению треххлористого мышьяка. Они предлагают рассматривать образование β-хлорвиниларсинов и β-хлорэтиларсинов как частный случай реакции Фриделя и Крафтса. С этой точки зрения образование люизита можно

[1] B., *61*, 1816 (1928).

представить как результат отщепления частицы хлористого водорода от ацетилена и хлористого мышьяка и последующего присоединения элементов HCl по месту тройной связи образующегося соединения:



Вторая и третья молекулы ацетилена могут дать соответственно вторичный и третичный продукт.

Для разработки практической методики получения люизита было проведено много экспериментальных работ, в которых выяснялся наилучший для этого способа катализатор и наиболее подходящее его количество. Кроме того, изучались наиболее выгодная температура и продолжительность реакции, а также наиболее удобный способ выделения получающихся веществ после того, как насыщение треххлористого мышьяка ацетиленом закончено.

В результате довольно многочисленных опытов различных авторов обнаружилось, что наилучшим катализатором для этой реакции является треххлористый алюминий. Попытка проводить реакцию между ацетиленом и треххлористым мышьяком при освещении ультрафиолетовым светом не дала никаких положительных результатов. Равным образом замена треххлористого алюминия древесным углем, медью и цинком точно так же дала отрицательные результаты. При попытке пропускать ацетилен и пары треххлористого мышьяка над перечисленными катализаторами при температурах от 130 до 390° получалось лишь осмоление. Если реакцию проводить над бокситом при 350°, то получается очень небольшое количество первичного β-хлорвинилдихлорарсина. Опыты по применению хлорной ртути показали, что она обладает каталитическим действием, которое, однако, совершенно не проявляется, когда хлорная ртуть находится в растворенном состоянии. Если же ацетилен и пары треххлористого мышьяка пропускать над пемзой, пропитанной хлорной ртутью, при 160—180°, то образуется только первичный β-хлорвинилдихлорарсин с выходом приблизительно в 10%, причем количество его примерно в четыре раза превышает вес применяемой хлорной ртути. Катализатор можно регенерировать, но с течением времени он осмоляется и теряет свою активность. Безводное хлорное железо тоже, повидимому, является катализатором при этой реакции, но не столь активным, как треххлористый алюминий.

Наиболее систематическое изучение реакции получения люизита в лабораторных и полузаводских условиях было проведено Льюисом и Перкинсом. В лаборатории они пользовались широкогорлой склянкой емкостью от $^1/_2$ до 4 литров, в которую загружался треххлористый мышьяк и треххлористый алюминий. Банка была снабжена мешалкой и запиралась пробкой с ртутным затвором и трубками, подводящими и уводящими газ. Ацетилен, предварительно освобожденный от ацетона и влаги, подавался при сильном перемешивании в реакционную склянку. Оказалось, что наиболее подходящим количеством треххлористого алюминия является $^1/_4$ *г/мол* на 1 *г/мол* треххлористого мышьяка. При меньшем количестве $AlCl_3$ снижается объем погло-

щаемого ацетилена, но получается продукт, более богатый первичным арсином, особенно если реакционную смесь по окончании насыщения оставляют на некоторое время стоять. Большее количество $AlCl_3$ вызывает слишком сильное осмоление. Изучение наиболее благоприятных температурных условий реакции показало, что вначале температура для уменьшения осмоления должна быть несколько выше 30° и к концу процесса она может быть повышена до 60°.

Для того чтобы избежать интенсивного осмоления, оказалось очень важным производить поглощение ацетилена в наиболее короткий срок, по возможности в течение двух часов. Образующийся при более длительном поглощении смолистый продукт доставляет весьма значительные трудности при дальнейшей его переработке. Для достижения более спокойного и равномерного хода реакции и уменьшения смолообразования Грином и Прайсом были поставлены опыты по проведению этой реакции в присутствии растворителя — четыреххлористого углерода. Ацетилен в этом случае достаточно хорошо поглощался, температура держалась на одном уровне и образование смолы было незначительным, однако общий выход продуктов и количественное соотношение различных фракций в нем не изменились.

При изучении методов дальнейшей переработки получающейся реакционной смеси Льюис и Перкинс встретились с значительными трудностями. Непосредственная перегонка реакционной смеси в вакууме оказалась невозможной, так как осадок, получающийся в перегонном сосуде, особенно при нагревании выше 100°, разлагается со взрывом, и выход готового продукта при этом бывает очень мал.

Впрочем, в дальнейшем такую перегонку удалось осуществить, применяя метод так называемой «поверхностной перегонки», который состоит в том, что реакционную смесь медленно по мере хода отгонки приливают в эвакуированный при разрежении от 20 до 60 *мм*, нагретый до 220° сосуд, так чтобы в нем не накоплялось одновременно много неперегнанного продукта. В этом случае взрыва не происходит, а бывают лишь небольшие толчки.

Перегонка реакционной смеси с водяным паром или с постоянно кипящей соляной кислотой, а также экстрагирование эфиром по разным причинам оказались неприемлемыми. Достаточно хорошим способом переработки смеси, образующейся непосредственно после насыщения ацетиленом треххлористого мышьяка, является разложение 20%-ной хлористоводородной кислотой, которая извлекает треххлористый алюминий и оставляет продукт, обычно уже не взрывающийся. Масло, получающееся после обработки соляной кислотой, должно быть подвергнуто фракционной перегонке в вакууме.

Полузаводская установка для получения люизита состояла из эмалированного автоклава, снабженного рубашкой для регулирования температуры, мешалкой, термометром, а также трубами, подводящими и отводящими ацетилен.

В автоклав загружали по расчету треххлористый мышьяк и треххлористый алюминий и при сильном перемешивании через счетчик впускали над поверхностью жидкости ацетилен, предварительно очищенный, осушенный серной кислотой и карбидом кальция. Ацетилен

вводился в течение $2^1/_2$ часов при начальной температуре 24° и средней 42°. По окончании реакции получалась темная густая реакционная смесь, состоящая из не вступившего в реакцию треххлористого мышьяка, продуктов присоединения треххлористого алюминия к образующимся в процессе реакции хлорвиниларсинам, а также продуктов полимеризации ацетилена. Для разложения реакционной смеси ее выливали в охлажденную 20%-ную соляную кислоту и сильно перемешивали. Затем выделяющееся масло отделялось от водного слоя и подвергалось фракционированной перегонке в вакууме. При перегонке в первую очередь отходила фракция не прореагировавшего треххлористого мышьяка в количестве 30% всей перегнанной массы, очень незначительное количество (около 5%) первичного β-хлорвинилдихлорарсина, 15% вторичного ββ′-дихлорвинилхлорарсина и 50% третичного ββ′β″-трихлорвиниларсина. Общий выход достигал 60—70% от теории, считая на затраченный ацетилен.

Эти данные, являющиеся результатом опытов по получению люизита как в лабораторных условиях, так и на полузаводской установке, представляются весьма неблагоприятными, так как получающийся в таких больших количествах третичный ββ′β″-трихлорвиниларсин обладает незначительным токсическим действием, в то время как наиболее ценный первичный β-хлорвинилдихлорарсин образуется в незначительном количестве. Поэтому вполне естественно, что превращение третичного хлорвиниларсина в первичный является делом чрезвычайно важным.

Такое превращение можно было осуществить путем хлорирования третичного арсина и последующего отщепления галоидного алкила. Однако этот метод нельзя признать рациональным.

При попытке перегнать ββ′-дихлорвинилхлорарсин под атмосферным давлением в отогнанном продукте был обнаружен β-хлорвинилдихлорарсин, и таким образом было сделано наблюдение, что вторичный хлорвиниларсин может превращаться в первичный. В дальнейшем было замечено также, что третичный арсин при нагревании с треххлористым мышьяком переходит в первичный и вторичный. Более детальное изучение этого явления показало, что процесс превращения является обратимым и при определенных условиях между участвующими в реакции веществами устанавливается состояние равновесия. Схему возможных превращений можно изобразить следующими уравнениями:

1. $2ClCH{=}CH-AsCl_2 \rightleftarrows AsCl_3 + \begin{matrix} ClCH{=}CH \\ ClCH{=}CH \end{matrix}\!\!>AsCl$

2. $2\,\begin{matrix} ClCH{=}CH \\ ClCH{=}CH \end{matrix}\!\!>AsCl \rightleftarrows ClCH{=}CH-AsCl_2 + \begin{matrix} ClCH{=}CH \\ ClCH{=}CH \\ ClCH{=}CH \end{matrix}\!\!>As$

3. $\begin{matrix} ClCH{=}CH \\ ClCH{=}CH \end{matrix}\!\!>AsCl + ClCH{=}CH-AsCl_2 \rightleftarrows AsCl_3 + \begin{matrix} ClCH{=}CH \\ ClCH{=}CH \\ ClCH{=}CH \end{matrix}\!\!>As$

Чем выше температура, тем равновесие устанавливается быстрее. В присутствии таких катализаторов, как железо, хлорное железо, алюминий, цинк, процесс превращения протекает с большей скоростью; напротив, свинец, окислы марганца, меди и ванадия замедляют эту реакцию. Свойством хлорвиниларсинов взаимно превращаться друг в друга можно воспользоваться для перевода третичного ββ′β″-трихлорвиниларсина в первичный и вторичный хлорвиниларсины. Для этого смесь ββ′β″-трихлорвиниларсина с треххлористым мышьяком нагревается в автоклаве или в запаянной трубке в течение четырех часов при 200—220°.

По окончании реакции получается смесь треххлористого мышьяка с первичным и вторичным хлорвиниларсинами, относительные количества которых зависят от количественных соотношений исходных веществ. Так, при нагревании 81,5 *г* ββ′β″-трихлорвиниларсина с 67,5 *г* $AsCl_3$ было получено 23,6 *г*, $AsCl_3$, 50 *г* первичного ββ-хлорвинилдихлорарсина и 61,6 *г* вторичного ββ′-дихлорвинилхлорарсина и оставалось очень немного не разложившегося третичного β′β″-трихлорвиниларсина. Реакция, повидимому, протекает по уравнениям:

1. $(ClCH{=}CH)_3As + 2AsCl_3 \longrightarrow 3ClCH{=}CH - AsCl_2$

2. $2(ClCH{=}CH)_3As + AsCl_3 \rightarrow 3\begin{matrix} ClCH{=}CH \\ ClCH{=}CH \end{matrix}\!\!>\!AsCl$

13. АНАЛОГИ И ГОМОЛОГИ ЛЮИЗИТА[1]

1. $ClCH = CH - AsBr_2$ — β-хлорвинилдибромарсин — бесцветное масло с температурой кипения 114—116° при 15 *мм*; растворяется в абсолютном спирте; получается путем нагревания β-хлорвиниларсиноксида с бромисто-водородной кислотой:

$$ClCH{=}CH - AsO + 2HBr \rightarrow H_2O + ClCH{=}CH \cdot AsBr_2$$

2. $ClCH{=}CH - AsJ_2$ — β-хлорвинилдиодарсин — представляет собой желто-коричневые кристаллы с температурой плавления 37,5—38,5°, хорошо растворимые в спирте и бензоле; получается обработкой β-хлорвиниларсиноксида раствором иодистого калия в иодистоводородной кислоте:

$$ClCH{=}CH - AsO + 2HJ \rightarrow ClCH{=}CH - AsJ_2 + H_2O$$

3. $(ClCH = CH)_2\ AsCN$ — ββ′-дихлорвинилцианарсин — бесцветное масло; получается путем взаимодействия ββ′-дихлорвинилхлорарсина с цианистым калием в водноспиртовой среде:

$$(ClCH{=}CH)_2AsCl + KCN \rightarrow KCl + (ClCH{=}CH)_2AsCN$$

4. $BrCH{=}CH - AsBr_2$ — β-бромвинилдибромарсин — масло с температурой кипения 140—143° при 16 *мм*.

5. $(BrCH{=}CH)_2AsBr$ — ββ′-дибромвинилбромарсин — масло с температурой кипения 155—165° при 16 *мм*.

6. $(BrCH{=}CH)_3As$ — ββ′β″-трибромвиниларсин — твердое вещество с температурой плавления 65,5—67°.

Бромистые аналоги люизита получаются точно таким же путем, как и хлорвиниларсины. Для этого трехбромистый мышьяк смешивается с $AlCl_3$ и в эту смесь пропускается промытый и просушенный ацетилен. Реакция протекает 2—3 часа при непрерывном сильном перемешивании. Начальная температура 35°, конечная 48°.

[1] Lewis, Stiegler, Am. Soc., *47*, 2546 (1925).

Для увеличения выхода первичного продукта смесь оставляется стоять в течение 2 дней. После этого реакционная смесь при хорошем перемешивании разлагается 20%-ной соляной кислотой, отделяется, сушится и фракционируется.

7. $BrCH{=}CH{-}As(=O)(OH)$ — бромвинилмышьяковая кислота — кристаллическое вещество с температурой плавления 143°; получается точно таким же путем, как и β-хлорвинилмышьяковая кислота.

8. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ ClCH = CH \end{matrix}\!\!>\!AsCl$ — фенил-β-хлорвинилхлорарсин[1] — бледножелтое, неприятно пахнущее масло с температурой кипения 140—145° при 10 *мм*.

9. $\begin{matrix} ClCH = CH \\ ClCH = CH \end{matrix}\!\!>\!As - C_6H_5$ — фенил-ββ′-дихлорвиниларсин — масло с температурой кипения 155—160° при 10 *мм*.

Эти соединения получаются следующим путем. Предварительно на холоду к фенилдихлорарсину прибавляют треххлористый алюминий, в результате чего получается продукт присоединения состава $C_6H_5AsCl_2 \cdot AlCl_3$. Полученный таким образом продукт присоединения насыщают при охлаждении и перемешивании ацетиленом. После этого реакционную массу несколько раз взбалтывают с концентрированной соляной кислотой, к которой предварительно прибавляются кусочки льда. Выделившееся масло отделяют, сушат и фракционируют.

Вторичный продукт в чистом виде выделяется путем перегонки, третичный же таким путем выделить в чистом виде не удается. Для последней цели фракцию, содержащую третичный продукт, взбалтывают с раствором $AgNO_3$. Получающееся твердое вещество $(ClCH = CH)_2As - C_6H_5 \cdot AgNO_3$, плавящееся с разложением при 142°, после перекристаллизации разлагают концентрированной соляной кислотой. Фенил-β3′-дихлорвиниларсин можно также получить обработкой ββ′-дихлорвинилхлорарсина магнийбромфенилом. Реакции протекают по следующим схемам:

1. $C_6H_5AsCl_2 + CH \equiv CH \rightarrow \begin{matrix} ClCH{=}CH \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!AsCl$

2. $C_6H_5AsCl_2 + 2CH \equiv CH \rightarrow \begin{matrix} ClCH = CH \\ ClCH = CH \end{matrix}\!\!>\!As - C_6H_5$

3. $(ClCH = CH)_2AsCl + C_6H_5MgBr \rightarrow \begin{matrix} ClCH = CH \\ ClCH = CH \end{matrix}\!\!>\!As - C_6H_5 + MgBrCl$

10. $C_6H_5CCl{=}CH - AsCl_2$ — хлорстирилдихлорарсин[2] — белые пластинчатые кристаллы с температурой плавления 41—42°, разлагающиеся при перегонке.

Это вещество получается путем нагревания фенилацетилена с треххлористым мышьяком в продолжение четырех часов при 110°. По окончании нагревания реакционная масса оставляется стоять при обыкновенной температуре и затем охлаждается снегом. Застывшую массу при охлаждении отсасывают и осадок перекристаллизовывают из горячего спирта:

$$C_6H_5 - C \equiv CH + AsCl_3 \rightarrow C_6H_5CCl = CH - AsCl_2$$

Химические свойства хлорстирилдихлорарсина аналогичны свойствам β-хлорвинилдихлорарсина. При гидролизе слабой щелочью образуется хлорстириларсиноксид $C_6H_5 - CCl = CH - AsO$ — твердое вещество с температурой плавления 115—117°. Крепкие щелочи разрушают его с выделением фенилацетилена. При окислении перекисью водорода получается хлорстирилмышьяковая кислота $C_6H_5CCl = CH - As(=O)(OH)$ с температурой плавления 179—180°.

[1] Hunt, Turner, Soc., *127*, 996 (1925).

[2] Ж. Р. Х. О., *61*, 1869 (1929).

14. КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЮИЗИТА

Качественное определение люизита можно проводить по следующему методу. 0,1%-ный раствор β-хлорвинилдихлорарсина обрабатывают насыщенным водным или спиртовым раствором сероводорода[1]. В первом случае выпадает белый аморфный осадок арсинсульфида; во втором случае осадок выпадает в кристаллическом виде:

$$ClCH{=}CHAsCl_2 + H_2S \rightarrow 2HCl + ClCH{=}CHAsS$$

Если раствор β-хлорвинилдихлорарсина обработать водным раствором соли закиси ртути, то выпадает белый осадок, который через 12 часов становится серым.

Количественное определение люизита можно проводить по методу Льюиса и Перкинса[2] — разложением β-хлорвинилдихлорарсина водным раствором едкой щелочи и измерением объема выделившегося ацетилена. Для этого поступают следующим путем. Ампулку с навеской в 0,2 *г* люизита помещают в толстостенную колбу Вюрца емкостью 50—75 *см*³, в которую предварительно наливается 20 *см*³ 15%-ного водного раствора едкого натра. Отводная трубка колбы Вюрца при помощи каучуковой трубки соединяется с бюреткой Гемпеля, которая целиком заполняется насыщенным водным раствором хлористого натрия. Горло колбы закрывается каучуковой пробкой, в которую плотно вставляется смазанная вазелином толстая стеклянная палочка, при помощи которой разбивают ампулу с люизитом. Перед этим открывают верхний кран бюретки Гемпеля, куда собирается выделяющийся ацетилен. По окончании выделения газа для выравнивания температуры прибор оставляют стоять в течение 20 минут, после чего приводят к одному уровню жидкость в напорной и рабочей бюретках и отсчитывают объем выделившегося газа. Расчет количества β-хлорвинилдихлорарсина (в процентах производят, предварительно заметив давление по барометру и температуру, по следующей формуле:

$$\%\,ClCH{=}CHAsCl_2 = \frac{a \cdot g \cdot 207{,}36}{26{,}02 \cdot p} \cdot 100,$$

где a — объем выделившегося ацетилена в *см*³,

g — вес 1 *см*³ ацетилена при данном давлении и температуре,

p — навеска люизита.

Первичный β-хлорвинилдихлорарсин в смеси со вторичным и третичным хлорвиниларсинами количественно определяется путем обработки навески люизита раствором едкого натра на холоду. В этих условиях вторичный и третичный хлорвиниларсины разлагаться щелочью с выделением ацетилена не будут.

Для количественного определения третичного ββ′β″-трихлорвиниларсина навеску около 5 *г* технического продукта растворяют в 50 *см*³ спирта, в котором третичный продукт не растворяется. Через час осадок ββ′β″-трихлорвиниларсина отфильтровывают на взвешенном фильтре, промывают несколько раз спиртом, сушат до постоянного веса и взвешивают.

[1] Ztschr. ang. Chem. *77*, 285 (1929).

[2] Lewis, Perkins, Ind. Eng. Chem., *15*, 290 (1923).

Физические и химические свойства. Ацетилен представляет собой при нормальных условиях газ, обладающий слабым эфирным запахом. Если ацетилен охлаждать, то он сгущается в жидкость с температурой кипения минус 84°. Температура его плавления минус 181°. Критическая температура ацетилена равна 37° и критическое давление 68 *ат*.

Ацетилен — соединение эндотермическое. Теплота его образования из элементов при постоянном давлении и постоянном объеме следующая:

$$C_{2\text{алмаз}} + H_2 \longrightarrow CH \equiv CH_{\text{газ}} - 64\ \textit{ккал}.$$

При 3 атмосферах ацетилен взрывает от электрической искры. Нагретый до 540°, он может дать взрыв уже при давлении 1,37 *ат*.

Теплоемкость ацетилена $C_p = 9{,}97$; $C_v = 7{,}91$. Температура воспламенения ацетилена в воздухе равна 429°. Низший предел взрывчатости смеси его с воздухом 2,8—3% и высший — 73%.

Растворимость ацетилена в одном литре воды следующая:

Таблица 107

$t°$ C	0°	10°	16°	20°	30°
Растворимость в литрах	1,73	1,31	1,13	1,03	0,84

В 100 частях спирта растворяется 600 частей ацетилена
В 100 » ацетона » 2500 » »

Ацетилен является соединением ненасыщенным, и потому он способен к реакциям присоединения. Галоиды очень энергично присоединяются к ацетилену с выделением тепла. Реакция протекает следующим образом:

$$CH \equiv CH + Cl_2 \rightarrow CHCl{=}CHCl$$

$$CHCl = CHCl + Cl_2 \rightarrow CHCl_2 - CHCl_2$$

Образование дихлорэтилена и тетрахлорэтана происходит с достаточной скоростью и безопасно лишь в жидкой среде; в присутствии катализаторов—хлорного железа, пятихлористой сурьмы — газообразная смесь хлора с ацетиленом взрывает.

Галоидоводородные кислоты — бромистоводородная и иодистоводородная — присоединяются к ацетилену с образованием галоидозамещенных этилена:

$$CH \equiv CH + HBr \rightarrow CH_2 = CHBr$$

$$CH \equiv CH + HJ \rightarrow CH_2 = CHJ$$

При гидрировании ацетилена в присутствии катализаторов (платины, палладия, никеля) образуются в зависимости от условий реакции этилен или этан:

$$CH \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2 = CH_2$$

$$CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_3$$

Если пропускать ацетилен на холоду в разбавленную серную кислоту, содержащую соли окиси ртути, то можно получить ацетальдегид:

$$CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3 - C\overset{O}{\underset{H}{<}}$$

Ацетилен реагирует с металлической медью и медными солями с образованием легко взрывающих соединений: Cu_2C_2 или $Cu_2C_2 \cdot 2H_2O$.

С серебром ацетилен образует аналогичные соединения, взрывающиеся при 200°.

Получение. Практически ацетилен получают действием воды на карбид кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$

Генераторы для получения ацетилена строятся двух типов, по так называемому принципу внесения «карбида в воду» или по принципу прибавления «воды к карбиду» [1].

Разложение карбида кальция может быть осуществлено в генераторе, который состоит из железного сосуда с мешалкой пропеллерного типа на дне. Карбид кальция непрерывно подается из бункера с плотно закрываемой крышкой в генератор при помощи шнека. В генератор по трубе наливается свежая вода, а по другой трубе добавляется известковая вода, отстоявшаяся от выпущенного из генератора шлака. Этим достигается уменьшение потерь ацетилена вследствие растворения его в воде. Кроме того, присутствие извести в питающей генератор воде уменьшает скорость газообразования, и попадающая в генератор карбидная пыль и мелочь разлагаются, таким образом, медленнее, чем чистой водой. Получающийся ацетилен по специальной трубе через гидравлический затвор, пройдя два промывателя, поступает в газгольдер. Для выпуска газа из генератора в случае опасного повышения давления имеется предохранительная труба. Генератор должен работать таким образом, чтобы температура воды в нем не превышала 60°, а температура поступающего в газгольдер газа была не выше 50°.

Теоретически 1 *кг* чистого карбида кальция должен давать 348 *л* ацетилена. Практически обычно получают 290—300 *л* (при 15° и 760 *мм*) сырого ацетилена.

Для очистки ацетилена от сопровождающих его примесей очень распространены твердые массы или составляемые на основе хроматов, или включающие в свой состав щелочи и гипохлориты. Можно воспользоваться для освобождения ацетилена от фосфористого водорода, сероводорода и аммиака растворсм двухромовокислого натрия в разбавленной серной кислоте, который эти примеси окисляет. Для этого хромовую смесь через распределитель спускают в верхнюю часть керамиковой или железной, футерованной свинцом, башни, наполненной кольцами Рашига. Снизу в башню подается сырой ацетилен. Отработанная хромовая кислота может быть регенерирована.

В последнее время разрабатываются способы получения ацетилена из различных малоценных газов—метана, природного и коксового газа, крекинг-газа и т. д. Эти способы основаны на термической обработке углеводородов при пониженном давлении. Наиболее благоприятной температурой процесса является 1100—3000°. Время нагрева — 1—2 секунды при 1200° и до 0,0001 сек. при 3000°. Этот способ получения ацетилена в настоящее время нельзя считать технически разрешенным, и промышленного осуществления он еще не получил. Качественное определение присутствия в ацетилене сероводорода и фосфористого водорода производится при помощи бумажки, пропитанной азотнокислым серебром. В присутствии этих примесей в зависимости от их содержания бумажка окрашивается в различные оттенки — от коричневого до черного цвета. Количественно содержание в ацетилене сероводорода и фосфористого водорода определяется пропусканием определенного объема ацетилена через раствор гипохлорита натрия. Образовавшиеся H_2SO_4 и H_3PO_4 определяют обычным путем.

Для количественного определения содержания ацетилена в смеси с воздухом поступают следующим образом. В газовую бюретку, наполненную ртутью, засасывают 5 *см*³ раствора 20 *г* цианистой ртути в 100 *см*³ 2*N* раствора NaOH. Затем эту бюретку соединяют с другой бюреткой, в которой находится анализируемый газ. Ацетилен поглощается через 1—2 мин.

Уравнение реакции следующее:

$$Hg(CN)_2 + 2NaOH + CH \equiv CH \rightarrow C_2Hg + 2NaCN + 2H_2O$$

[1] Подробности см. в книге Фогеля «Ацетилен» и публикации Всесоюзного автогенного треста (Клебанов и др.).

15. ФЕНИЛДИХЛОРАРСИН

Фенилдихлорарсин применялся во время империалистической войны немцами в виде смесей с дифенилхлорарсином, для которого он служил растворителем.

Физические свойства. Фенилдихлорарсин представляет собой бесцветную, подвижную, тяжелую жидкость с температурой кипения в нормальных условиях 257° и 131° при 14 *мм*. Удельный вес $d_4^{20} = 1{,}625$. В воде он не растворяется, хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Упругость пара фенилдихлорарсина для разных температур может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 9{,}150 - \frac{3164}{T}.$$

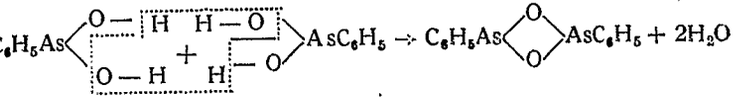
Химические свойства. Реакции с водой, щелочами и алкоголятами. Вода гидролизует фенилхлорарсин на соляную кислоту и фениларсиноксид:

$$C_6H_5AsCl_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5AsO + 2HCl$$

Без перемешивания реакция протекает лишь на поверхности и образующаяся пленка оксида препятствует дальнейшему действию воды.

Реакция гидролиза лучше всего протекает, если эмульсию фенилдихлорарсина в теплой воде обработать углекислым натрием. После перекристаллизации из горячего спирта фениларсиноксид получается в виде бесцветных кристаллов с температурой плавления 119—120° [1,2].

Необходимо указать, что для фениларсиноксида приведены и другие температуры плавления: 129—130° [3], 145—147° [4]. Этот странный на первый взгляд факт сравнительно недавно получил объяснение в работе Штейнкопфа с сотрудниками [5]. Эти авторы получали фениларсиноксид восстановлением фенилмышьяковой кислоты сернистым газом и выделили из него два вещества. Одно из них, получающееся в количестве 70% от веса первоначальной смеси, растворяется в бензоле, другое совершенно нерастворимо в органических растворителях. Оба эти вещества по своим химическим свойствам и элементарному составу вполне соответствуют фениларсиноксиду. Вещество, растворимое в бензоле, имеет температуру плавления 142—145° и, повидимому, соответствует химически чистому мономолекулярному фениларсиноксиду C_6H_5AsO. Второе вещество, имеющее температуру плавления 210—220°, можно представить как димер фениларсиноксида. Его строение и реакцию образования можно изобразить таким образом:



Обычно получающийся фениларсиноксид, плавящийся при 119—120°, представляет собой, очевидно, смесь обоих этих веществ.

[1] La Coste, A., *201*, 200 (1880).
[2] Michaelis, B., *10*, 623 (1877).
[3] Gryszkiewicz-Trochimowski, Mateyak, Zablotski, Bull., (4), *41*, 1323 (1927).
[4] Blicke, Powers, Am. Soc., *55*, 315 (1933).
[5] Steinkopf, Schmidt, Penz, Journ. pr. Chem., *141*, 302 (1934).

Если фениларсиноксид нагревать выше температуры плавления, то он распадается на трифениларсин и мышьяковистый ангидрид:

$$3C_6H_5AsO \rightarrow (C_6H_5)_3As + As_2O_3$$

Фениларсиноксид не растворяется в воде, хорошо растворяется в бензоле, горячем спирте, в растворе едкого натра и несколько хуже — в аммиаке. При нагревании с соляной кислотой он превращается в фенилдихлорарсин:

$$C_6H_5AsO + 2HCl \rightarrow C_6H_5AsCl_2 + H_2O$$

Если фениларсиноксид обработать хлором, то получается продукт присоединения — фениларсиноксихлорид $C_6H_5AsOCl_2$. Бром в этих условиях реагирует энергично с образованием фениларсиноксибромида, бромбензола и AsOBr:

$$2C_6H_5AsO + 2Br_2 \longrightarrow C_6H_5As(=O)(Br)Br + AsOBr + C_6H_5Br$$

При нагревании фенилдихлорарсина с алкоголятами и фенолятами натрия отщепляется поваренная соль с одновременным образованием соответствующих эфиров не существующей в свободном виде фенилмышьяковистой кислоты [1]:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2RONa \rightarrow 2NaCl + C_6H_5As(OR)_2$$

Таким путем при действии на эфирный раствор фенилдихлорарсина метилата натрия получается диметоксифениларсин:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2CH_3ONa \longrightarrow C_6H_5As(OCH_3)(OCH_3) + 2NaCl$$

Он представляет собой бесцветную, с характерным запахом, жидкость, кипящую при 220°, с частичным разложением. Это вещество быстро гидролизуется водой и щелочами, давая метиловый спирт и фениларсиноксид:

$$C_6H_5As(OCH_3)(OCH_3) + H_2O \longrightarrow 2CH_3OH + C_6H_5AsO$$

Диметоксифениларсин хорошо поглощает хлор, образуя бесцветные, плавящиеся при 90° кристаллы состава $C_6H_5As(OCH_3)_2Cl_2$. Последнее соединение легко гидролизуется водой или спиртом, превращаясь в фенилмышьяковую кислоту, метиловый спирт и соляную кислоту:

$$C_6H_5(OCH_3)_2Cl_2 + 3H_2O \longrightarrow C_6H_5As(=O)(OH)OH + 2CH_3OH + 2HCl$$

Бром к такому эфиру не присоединяется, но разлагает его с образованием фениларсиноксибромида, бромистого метилена, трехбромистого мышьяка и дибромбензола.

Диэтоксифениларсин $C_6H_5As(OC_2H_5)_2$ получается таким же путем, как и метильное производное. Он представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 122° при 15 *мм*. При бромировании эфир распадается, но легко реагирует с хлором, образуя фенилфениларсиноксихлорид.

Дифениловый эфир фенилмышьяковистой кислоты получается взаимодействием фенилдихлорарсина с фенолятом натрия или фенолом при нагревании:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2C_6H_5ONa \longrightarrow 2NaCl + C_6H_5As(OC_6H_5)(OC_6H_5)$$

[1] Michaelis, A., *320*, 286 (1902).

Дифениловый эфир представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 245° при 15 *мм*. Влагой он гидролизуется, а при хлорировании или бромировании разлагается по следующей схеме:

$$C_6H_5As(OC_6H_5)(OC_6H_5) + 8Cl_2 \rightarrow C_6H_5AsCl_2 + 2C_6H_2Cl_3(OH) + 8HCl$$

Реакция с хлором. Если фенилдихлорарсин насыщать сухим хлором, то образуется фениларсинтетрахлорид в виде дымящих на воздухе широких желтоватых игл с температурой плавления 45° [1,2]:

$$C_6H_5AsCl_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5AsCl_4$$

При нагревании фениларсинтетрахлорида в открытом сосуде он разлагается на фенилдихлорарсин и хлор; если же нагревать его в запаянной трубке при 150°, то образуются хлорбензол и треххлористый мышьяк:

$$C_6H_5AsCl_4 \rightarrow C_6H_5Cl + AsCl_3$$

Бром в противоположность хлору к фенилдихлорарсину не присоединяется, а отщепляет мышьяк по уравнению:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2Br_2 \rightarrow C_6H_4Br_2 + AsBrCl_2 + HBr$$

Фениларсинтетрахлорид разлагается водой с образованием фенилмышьяковой кислоты:

$$C_6H_5AsCl_4 + 3H_2O \longrightarrow C_6H_5As(=O)(OH)OH + 4HCl$$

Эту кислоту можно получать непосредственно, если эмульсию фенилдихлорарсина в воде насыщать хлором, который в этом случае является окислителем [3]. Фенилмышьяковая кислота — твердое вещество, кристаллизующееся в виде бесцветных продолговатых призм, плавящихся при 158°. Растворяется в холодной воде, еще лучше в горячей воде, водном или абсолютном спирте. Растворимость фенилмышьяковой кислоты в 100 частях воды при 28° — 2,5 части, а при 84° — 24 части. Она является очень прочным веществом и не изменяется ни концентрированной азотной, ни хромовой кислотами.

Если фенилмышьяковую кислоту нагревать выше ее температуры плавления, то она теряет частицу воды и превращается в белый неплавкий, аморфный порошок — ангидрид кислоты $C_6H_5AsO_2$, который водой очень быстро обратно превращается в кислоту. При сплавлении с едким кали кислота распадается на фенол и арсенит калия. Фенилмышьяковая кислота легко образует хорошо кристаллизующиеся аммонийную и натровую соли. Калиевая соль представляет собой белое аморфное, очень гигроскопическое вещество. Бариевая соль фенил-

[1] Michaelis, B., *10*, 622 (1877).
[2] La Coste, Michaelis, A., *201*, 198 (1880).
[3] Michaelis, Loesner, B., *27*, 265 (1894).

мышьяковой кислоты кристаллизуется в виде коротких иголок, хорошо растворяется в холодной воде и менее растворима в горячей.

Кислая кальциевая соль этой кислоты $[C_6H_5As(=O)-OH]_2Ca$ мало растворима как в горячей, так и холодной воде и легко растворяется в теплых разбавленных кислотах [1].

Магнезиальная смесь ($NH_4Cl + MgCl_2$) на холоду не осаждает фенилмышьяковую кислоту, осадок образуется лишь при нагревании [2].

Эфиры фенилмышьяковой кислоты обычно получаются или действием галоидных алкилов на серебряную соль кислоты, или реакцией между алкоголятами натрия и фениларсиноксихлоридом [3].

1. $C_6H_5As(=O)(OAg)_2 + 2RJ \longrightarrow 2AgJ + C_6H_5As(=O)(OR)_2$

2. $C_6H_5AsOCl_2 + 2RONa \longrightarrow 2NaCl + C_6H_5As(=O)(OR)_2$

Метиловый эфир фенилмышьяковой кислоты $C_6H_5AsO(OCH_3)_2$ — бесцветная жидкость с неприятным запахом, с температурой кипения 188° при 15 *мм*. Водой он быстро гидролизуется.

Этиловый эфир фенилмышьяковой кислоты $C_6H_5AsO(OC_2H_5)_2$ — жидкость с температурой кипения 168—170° при 15 *мм*.

Реакция с аммиаком и аминами [4]. Если растворенный в бензоле фенилдихлорарсин насыщать сухим аммиаком, то происходит довольно энергичная реакция, ведущая к образованию фениларсинимида:

$$C_6H_5AsCl_2 + 3NH_3 \rightarrow C_6H_5As{=}NH + 2NH_4Cl$$

По окончании насыщения отфильтровывается выделившийся хлористый аммоний, и после упаривания фильтрата на водяной бане в вакууме получается густое желтое масло, которое через некоторое время застывает в кристаллы, плавящиеся при 265—270°. Фениларсинимид хорошо растворяется в бензоле и толуоле и мало растворим в абсолютном спирте. Водой и разбавленными кислотами он быстро гидролизуется с образованием фениларсиноксида и аммиака:

$$C_6H_5As{=}NH + H_2O \rightarrow C_6H_5AsO + NH_3$$

Первичные и вторичные амины реагируют с фенилдихлорарсином, давая моно- и дизамещенные амиды фенилдихлорарсина по схеме:

1. $C_6H_5AsCl_2 + RNH_2 \longrightarrow C_6H_5As(NHR)Cl + HCl$

2. $C_6H_5AsCl_2 + (R)_2NH \longrightarrow C_6H_5As(N(R)_2)Cl + HCl$

[1] La Coste, Michaelis, A., *201*, 206 (1880).
[2] Dehn, Am. Chem. Journ., *33*, 137 (1905).
[3] Michaelis, A., *320*, 294 (1902).
[4] Michaelis, A., *320*, 291 (1902).

Таким путем фенилдихлорарсин образует с бутиламином и дибутиламином следующие соединения:

1. $C_6H_5As(NHC_4H_9)Cl$ 2. $C_6H_5As(N(C_4H_9)_2)Cl$

Анилин реагирует с фенилдихлорарсином по такой же схеме:

$$C_6H_5AsCl_2 + C_6H_5NH_2 \longrightarrow HCl + C_6H_5As(NH-C_6H_5)Cl$$

Продукт реакции водой быстро гидролизуется на фениларсиноксид и хлористоводородную соль анилина:

$$C_6H_5As(NH-C_6H_5)Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5AsO + C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$

Третичные жирные амины образуют с фенилдихлорарсином продукты присоединения такого типа: $C_6H_5AsCl_2{\leftarrow}N(R)_3$

Реакция с сероводородом. При насыщении разбавленного спиртового раствора фенилдихлорарсина сероводородом получается фениларсинсульфид [1]:

$$C_6H_5AsCl_2 + H_2S \rightarrow 2HCl + C_6H_5As{=}S$$

Он кристаллизуется из бензола в виде белых иголок с температурой плавления 152°, а при нагревании выше точки плавления распадается на трифениларсин и арсинтрисульфид: $3C_6H_5AsS \rightarrow (C_6H_5)_3As + As_2S_3$. Фениларсинсульфид хорошо растворяется в горячем бензоле, сероуглероде и едком натре, трудно растворим в спирте, эфире и не изменяется при действии соляной кислоты.

Способы получения фенилдихлорарсина

Впервые фенилдихлорарсин был получен пропусканием паров бензола и треххлористого мышьяка через нагретую трубку [2]. В этом случае получается продукт, сильно загрязненный дифенилом, от которого фенилдихлорарсин чрезвычайно трудно отделяется. Фенилдихлорарсин получается также действием дифенилртути на избыток треххлористого мышьяка [3]

$$(C_6H_5)_2Hg + 2AsCl_3 \rightarrow 2C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

Эта реакция проводится при непрерывном помешивании и быстром нагревании до 254°. В препаративном отношении, однако, более удобно применять не дифенилртуть, а смешанное ртутьорганическое соединение C_6H_5HgCl, которое нагревают с треххлористым мышьяком в течение четырех-пяти часов при 100° [4]:

$$C_6H_5HgCl + AsCl_3 \rightarrow C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

[1] Michaelis, Schulte, B., *15*, 1953 (1882).
[2] La Coste, Michaelis, B., *11*, 1883 (1878).
[3] La Coste, Michaelis, A., *201*, 196 (1880).
[4] Roeder, Blasi, B., *47*, 2751 (1914).

Сравнительно недавно советские химики Шерлин и Браз [1] разработали метод получения фенилдихлорарсина, дифенилхлорарсина и трифениларсина путем окисления фенилгидразина мышьяковой кислотой. По этому методу фенилдихлорарсин с выходом примерно в 50% образуется следующим образом. К сильно подкисленному соляной кислотой и нагретому до 75° раствору мышьяковой кислоты, к которому заранее добавляется сернокислая медь, постепенно, при сильном перемешивании, прибавляется фенилгидразин. Образующееся масло извлекают бензолом, сушат хлористым кальцием и после отгонки бензола фракционируют.

Реакция, повидимому, протекает по такой схеме:

1. $C_6H_5NH-NH_2 + H_3AsO_4 \rightarrow C_6H_5AsO + N_2 + 3H_2O$
2. $C_6H_5AsO + 2HCl \rightarrow C_6H_5AsCl_2 + H_2O$

Можно получать фенилдихлорарсин, используя способ, основанный на применении в качестве исходного вещества трифениларсина, свойства и методы получения которого будут описаны ниже. Если трифениларсин нагревать вместе с треххлористым мышьяком в запаянной трубке при 250° в течение 30 часов, то образуется фенилдихлорарсин [2]:

$$(C_6H_5)_3As + 2AsCl_3 \rightarrow 3C_6H_5AsCl_2$$

Однако практически удобнее всего получать фенилдихлорарсин из фенилмышьяковой кислоты, которая для этой цели может быть обработана треххлористым фосфором или восстановлена сернистым ангидридом до фениларсиноксида. Последний в свою очередь при кипячении с концентрированной соляной кислотой легко превращается в фенилдихлорарсин:

1. $C_6H_5As(=O)(OH)(OH) + PCl_3 \rightarrow C_6H_5AsCl_2 + HPO_3 + HCl$

2. $C_6H_5As(=O)(OH)(OH) + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + C_6H_5AsO$

$$C_6H_5AsO + 2HCl \rightarrow C_6H_5AsCl_2 + H_2O$$

Так как эта операция сама по себе является сравнительно несложной, то, естественно, самое важное в указанном процессе — это получение фенилмышьяковой кислоты. Получение этой кислоты сводится к введению мышьяка в ароматическое ядро. Применить в данном случае весьма важную для жирного ряда реакцию Мейера, т. е. действовать на арсенит натрия или калия хлорбензолом или бромбензолом, оказывается почти невозможным из-за малой подвижности галоида в ароматических галоидопроизводных. Такую реакцию с крайне незначительным выходом удалось осуществить

[1] Шерлин, Браз, Journ. pr. Chem., *138*, 225 (1933).
[2] Michaelis, Reese, B., *15*, 2876 (1882).

в сравнительно недавнее время, нагревая в течение шести часов при 180—200° [1] в запаянной трубке бромбензол с концентрированным водным раствором арсенита калия в присутствии небольшого количества медного купороса.

Фенилмышьяковую кислоту можно получить из арсаниловой кислоты. Для этого мышьяк вводится в ароматическое ядро при помощи довольно старой реакции Бешана [2]. Анилин нагревается с мышьяковой кислотой при температуре 190—200° в течение нескольких часов. В результате этой реакции в бензольном ядре анилина происходит замещение атома водорода, находящегося в параположении к аминогруппе, на остаток мышьяковой кислоты. Процесс протекает таким образом, что вначале образуется мышьяковая соль анилина, которая в дальнейшем перегруппировывается в арсаниловую кислоту:

$$C_6H_5NH_2 + H_3AsO_4 \rightarrow C_6H_5NH_3 \cdot H_3AsO_4 \rightarrow p-NH_2-C_6H_4-As(=O)(OH)(OH) + H_2O$$

Чтобы получить фенилмышьяковую кислоту, арсаниловую кислоту необходимо продиазотировать. Затем раствор диазосоединения вводят в раствор гипофосфита натрия и соляной кислоты при температуре, не превышающей 2°. Всю эту смесь оставляют стоять 18 часов при температуре 2—5°, после чего кислоту последовательно выделяют в виде бариевой и натровой соли [3].

Приведенные реакции имеют лишь историческое значение, и в настоящее время для арсенирования ароматических соединений почти исключительно пользуются методом Барта [4]. Сущность этого метода сводится к тому, что диазотируется какой-либо ароматический амин, в нашем случае — анилин, и диазораствор обрабатывается раствором арсенита натрия в нейтральной или щелочной среде:

1. $C_6H_5NH_2 \cdot HCl + HNO_2 \longrightarrow C_6H_5N_2Cl + 2H_2O$

2. $C_6H_5N_2Cl + Na_3AsO_3 \longrightarrow NaCl + N_2 + C_6H_5As(=O)(ONa)(ONa)$

3. $C_6H_5As(=O)(ONa)(ONa) + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + C_6H_5As(=O)(OH)(OH)$

Подробнее о реакции Барта будет сказано ниже.

16. ДИФЕНИЛХЛОРАРСИН

Дифенилхлорарсин впервые был применен немцами в июле 1917 года под названием «Кларк 1». Повидимому, это вещество использовалось для образования ядовито-раздражающего дыма при разрыве снарядов. Плохо задерживаемые угольными противогазами дымовые частицы должны были «пробивать» противогаз и заставить снять его, после чего люди подвергались бы действию сильноядовитых веществ. Применялся дифенилхлорарсин в смесях, например, с фосгеном и дифосгеном, а также

[1] Rosemund, B., *41*, 540, 438 (1921).
[2] Bechamp, Bull., *5*, 518 (1863);
[3] Bertheim, B., *41*, 1855 (1908).
[4] Bart, A., *423*, 174 (1920).

с твердым разбавителем — этилкарбазолом. По американским данным, немцами было снаряжено около 14 000 000 таких снарядов.

Для дифенилхлорарсина особенно типично раздражающее действие на верхние дыхательные пути. Его дым вызывает чихание, кашель, боль в груди и даже тошноту; высокие концентрации дифенилхлорарсина вызывают тяжелые поражения верхних дыхательных путей и легких. Дифенилхлорарсин обладает и кожным действием, которое, благодаря тому, что он является веществом твердым, проявляется в меньшей степени.

По американским данным начальная раздражающая концентрация дифенилхлорарсина — 0,0005 *мг/л*, непереносимая концентрация — 0,0012 *мг/л*. Смертельная концентрация при 10-минутной экспозиции равна 1,5 *мг/л* и при 30-минутной экспозиции — 0,6 *мг/л*.

Так как летучесть дифенилхлорарсина при комнатной температуре достигает лишь 0,0068 *мг/л*, то применение его как БХВ возможно лишь в виде аэрозолей.

Физические свойства. Дифенилхлорарсин представляет собой в химически чистом виде бесцветные кристаллы, плавящиеся около 38°.

Для дифенилхлорарсина известны две модификации [1]. Стабильная форма образует ромбические двухосные кристаллы с двойным лучепреломлением, плавящиеся при 38,7—38,9°. Нестойкая модификация получается при самопроизвольной кристаллизации свежеперегнанного вещества или при нагревании стабильной формы до 130° и осторожном охлаждении. Эта форма дифенилхлорарсина образует шелковистые иглы, плавящиеся при 18,2—18,4°.

Нестойкая форма легко переходит при хранении в стабильную форму.

Технические препараты дифенилхлорарсина плавятся значительно ниже.

Температура кипения дифенилхлорарсина при нормальных условиях — 333° [2], с частичным разложением.

При пониженном давлении дифенилхлорарсин кипит при следующих температурах [3]:

Таблица 108

p мм Hg	10	17	20	30	38	42	48	55	102	134	320
t° C	180	189	193	205	211	214	218	224	245	253	285

Удельный вес дифенилхлорарсина при разных температурах [4]:

$d_4^{16} = 1{,}4820$, $d_4^{42} = 1{,}3870$, $d_4^{62{,}5} = 1{,}3680$, $d_4^{80{,}5} = 1{,}3500$.

[1] Gibson, Vining, Soc., 125 (1909).
[2] Michaelis, A., *321*, 141 (1902); Lewis, Lowry, Berglim, Am. Soc., *43*, 891 (1921).
[3] Herbst, Kolloidchem. Beih., *23*, 313 (1926).
[4] Henley, Sugben, Soc., 1058 (1929).

Упругость пара дифенилхлорарсина при различных температурах [1]:

Таблица 109

t° C	25	45	55	65	75
p мм Hg	0,0003	0,0039	0,0065	0,0148	0,0282

Упругость пара может быть вычислена по следующей формуле:

$$\lg p = 7{,}8930 - \frac{3288}{273+t}.$$

Коэфициент рефракции дифенилхлорарсина при 56° [2]: $n_\alpha = 1{,}6256$, $n_D = 1{,}6332$. $n_\beta = 1{,}6525$.

Дифенилхлорарсин нерастворим в воде, плохо растворяется в водных растворах щелочей и хорошо растворяется в органических растворителях [3].

Дифенилхлорарсин растворяется в хлорпикрине и фосгене.

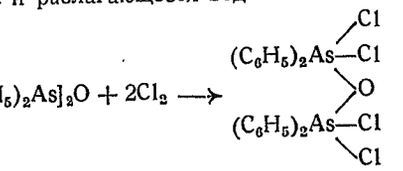
Химические свойства. Реакции с водой, щелочами и алкоголятами [4,5,6]. На холоду дифенилхлорарсин очень медленно гидролизуется водой с поверхности. В присутствии же едких и углекислых щелочей гидролиз может быть проведен до конца. Окись дифениларсина можно также получить путем нагревания спиртового раствора дифенилхлорарсина с поташом:

$$2(C_6H_5)_2AsCl + H_2O \rightarrow 2HCl + [(C_6H_5)_2As]_2O$$

$$2(C_6H_5)_2AsCl + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + H_2O + [(C_6H_5)_2As)]_2O$$

Дифениларсиноксид представляет собой белые кристаллы с температурой плавления 92,5—93,5°. При более высоких температурах он улетучивается, частично при этом разлагаясь.

Если действовать на дифениларсиноксид свободным хлором, то образуется дифениларсиноксихлорид — твердое вещество с температурой плавления 117°, растворяющееся в бензоле и разлагающееся водой [7]:

1. $[(C_6H_5)_2As]_2O + 2Cl_2 \longrightarrow$ 

2. $[(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O + 3H_2O \longrightarrow 4HCl + 2(C_6H_5)_2As(=O)OH$

[1] Baxter, Bezzenberger, Wilson, Am. Soc., *42*, 1386 (1920).
[2] Gryszkiewicz-Trochimowski, Sikorski, Bull., *42*, 1386 (1920).
[3] Steinkopf, Schwen, B., *54*, 1437 (1921).
[4] La Coste, Michaelis, A., *201*, 229 (1880).
[5] Pope, Turner, Soc., *117*, 1451 (1920).
[6] Mc. Kenzie, Wood, Soc., *117*, 412 (1920).
[7] Michaelis, Schulte, B., *15*, 1954 (1882).

Если нагревать дифенилхлорарсин с алкоголятом или фенолятом натрия, то образуются соответствующие эфиры дифенилмышьяковистой кислоты[1]: $(C_6H_5)_2AsCl + R - ONa \rightarrow NaCl + (C_6H_5)_2AsO - R$.

Дифенилэтоксиарсин $(C_6H_5)_2AsOC_2H_5$ — вязкое масло, при стоянии частично затвердевает.

$(C_6H_5)_2AsOC_6H_5$ — дифенилфеноксиарсин—бесцветная жидкость, кипящая при 230—231° при 15 *мм*.

Действие галоидов. Дифенилхлорарсин реагирует с сухим хлором, давая продукт присоединения — дифениларсинтрихлорид[2]:

$$(C_6H_5)_2AsCl + Cl_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2AsCl_3$$

Он кристаллизуется из горячего бензола в виде бесцветных пластинок с температурой плавления 174°. Если нагревать дифениларсинтрихлорид в атмосфере углекислого газа, то он разлагается на дифенилхлорарсин и хлор, а при нагревании в запаянной трубке при 200° распадается на хлорбензол и фенилдихлорарсин:

$$(C_6H_5)_2AsCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_2AsCl + Cl_2$$
$$(C_6H_5)_2AsCl_3 \rightarrow C_6H_5AsCl_2 + C_6H_5Cl.$$

Водой дифениларсинтрихлорид разлагается с образованием соляной кислоты и дифенилмышьяковой кислоты:

$$(C_6H_5)_2AsCl_3 + 2H_2O \rightarrow 3HCl + (C_6H_5)_2As(=O)OH$$

Дифенилмышьяковая кислота может быть непосредственно получена, если в эмульсию дифенилхлорарсина в воде пропускать при 60—70° газообразный хлор.

При действии на охлажденный дифенилхлорарсин сухим бромом образуются дифенилхлорарсиндибромид $(C_6H_5)_2AsClBr_2$ —желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 158° и пербромид $(C_6H_5)_2AsClBr_4$ —оранжево-красные кристаллы, плавящиеся при 150—151°[3]. На влажном воздухе оба вещества превращаются в дифенилмышьяковую кислоту.

Действие окислителей. Если дифенилхлорарсин продолжительное время кипятить с крепкой азотной кислотой, то он окисляется, образуя дифенилмышьяковую кислоту[4]:

$$(C_6H_5)_2AsCl + O + H_2O \rightarrow (C_6H_5)_2As(=O)OH + HCl$$

Эта же кислота может быть получена путем окисления дифенилхлорарсина перекисью водорода при 40—50°.

Дифенилмышьяковая кислота кристаллизуется в виде иголок с температурой плавления 174°. Она плохо растворяется в холодной воде, несколько лучше в горячей, хорошо растворяется в спирте.

[1] Mc. Kenzie, Wood, Soc., *117*, 406 (1920).
[2] La Coste, Michaelis, B., *11*, 1883 (1878).
[3] Kappelmeier, Rec. trav. chim., *49*, 57 (1930).
[4] Steinkopf, Schwen, B., *54*, 1437 (1921).

Легко растворима также в аммиаке и в водных растворах щелочей. При температуре 190—200° она частично возгоняется, превращаясь в ангидрид.

Дифенилмышьяковая кислота образует соли как с кислотами, так и со щелочами. Горячая азотная или хромовая кислота на дифенилмышьяковую кислоту не действуют. Если же ее вносить в смесь дымящей азотной и концентрированной серной кислот при низкой температуре, то образуется нитрат состава $(C_6H_5)_2AsO \cdot ONO_3$. Это вещество кристаллизуется из ледяной уксусной кислоты в виде белых иголок с температурой плавления 125°. Оно разлагается при высоких температурах и не растворяется в обычных органических растворителях. При нагревании нитрата с водой он сначала расплывается, а затем распадается на дифенилмышьяковую и азотную кислоты.

Если дифенилмышьяковую кислоту растворять в избытке нагретой разбавленной соляной кислоты, то после охлаждения выпадают бесцветные кристаллы хлоргидрата кислоты состава $[(C_6H_5)_2As(=O)OH]_2 \cdot HCl$ с температурой плавления 111—111,5°. При растворении дифенилмышьяковой кислоты в концентрированной соляной кислоте образуется хлоргидрат, плавящийся при 134°, состава $(C_6H_5)_2As(=O)OH \cdot HCl$.

Аналогичного состава и точно таким же образом получаются бромгидраты дифенилмышьяковой кислоты: $[(C_6H_5)_2As(=O)OH]_2 \cdot HBr$ с температурой плавления 119,5—120° и $(C_6H_5)_2As(=O)OH \cdot HBr$ с температурой плавления 126—126,5°. Все ее галоидоводородные соли нацело разлагаются водой на свои компоненты[1, 2].

Натровая соль дифенилмышьяковой кислоты представляет собой очень гигроскопический белый порошок; бариевая соль — белая, густая, очень трудно кристаллизующаяся масса; кальциевая соль кристаллизуется в виде иголок. Существуют также хорошо кристаллизующиеся, трудно растворимые в горячей воде свинцовая и серебряная соли, нейтральная и основная медные соли[3]:

$$\left[(C_6H_5)_2As(=O)O\right]_2Cu \qquad (C_6H_5)_2As(=O)O \cdot Cu(OH).$$

Реакция с сероводородом[4,5]. Если спиртовой раствор дифенилхлорарсина насыщать сероводородом, то образуется дифениларсинсульфид:

$$2(C_6H_5)_2AsCl + H_2S \rightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2As\\(C_6H_5)_2As\end{matrix}\!\!>S + 2HCl$$

[1] Grignard, Rivat, C. r., *169*, 126 (1919).
[2] Kappelmeier, Rec. trav. chim., *49*, 57 (1930).
[3] La Coste, Michaelis, A., *201*, *232* (1880).
[4] Журнал общей химии, *1*, 411 (1931).
[5] Michaelis, A. *321*, 141 (1902).

Вещество это хорошо растворимо в бензоле, сероуглероде, хлороформе, несколько хуже растворимо в эфире, спирте и нерастворимо в воде, в водных растворах щелочей и сульфидов щелочных металлов. Дифениларсинсульфид кристаллизуется из спирта в виде бесцветных иголок с температурой плавления 64—67°. Дифениларсинсульфид можно также получить путем взбалтывания бензольного раствора дифенилхлорарсина с насыщенным водным раствором сернистого натрия.

Реакция с аммиаком[1]. При насыщении бензольного раствора дифенилхлорарсина газообразным сухим аммиаком происходит количественное отщепление галоида с образованием дифениларсинамида и хлористого аммония:

$$(C_6H_5)_2AsCl + 2NH_3 \rightarrow NH_4Cl + (C_6H_5)_2AsNH_2$$

Дифениларсинамид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. Он хорошо растворим в бензоле, эфире, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде и ледяной уксусной кислоте, хуже растворим в спирте и почти нерастворим в петролейном эфире. Влага воздуха постепенно разлагает дифениларсинамид на аммиак и дифениларсиноксид:

$$2(C_6H_5)_2AsNH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + \begin{matrix}(C_6H_5)_2As\\ \\ (C_6H_5)_2As\end{matrix}\!\!>O$$

Из прочих свойств дифенилхлорарсина остановимся на следующих. Если дифенилхлорарсин нагревать с избытком хлористого водорода под давлением, особенно в присутствии треххлористого алюминия, то образуются бензол и трехлористый мышьяк[2]:

$$(C_6H_5)_2AsCl + 2HCl \rightleftarrows 2C_6H_6 + AsCl_3$$

Реакция эта, таким образом, противоположна реакции между $AsCl_3$ и бензолом, протекающей по схеме реакции Фриделя и Крафтса в присутствии $AlCl_3$ (см. ниже «Способы получения дифенилхлорарсина»).

Дифенилхлорарсин реагирует с эфирными растворами магнийгалоидалкилов, образуя третичные жирно-ароматические арсины по уравнению 3,4,5:

$$(C_6H_5)_2AsCl + R - MgJ \rightarrow (C_6H_5)_2As - R + MgClJ$$

Этим путем получены следующие третичные арсины:

Таблица 110

Формула	Название	Температура кипения
$(C_6H_5)_2$ As—CH_3 . .	дифенилметиларсин	156—157° при 11 *мм*
$(C_6H_5)_2$ As—C_2H_5 . .	дифенилэтиларсин	162—163° » 10 »
$(C_6H_5)_2$ As—C_3H_7 . .	дифенилпропиларсин	177° » 10 »
$(C_6H_5)_2$ As—C_4H_9 . .	дифенилбутиларсин	185° » 10 »
$(C_6H_5)_2$ As—C_5H_{11} . .	дифениламиларсин	194° » 10 »

Дифенилхлорарсин при нагревании с иодистым метилом в запаянной трубке при 100° образует дифенилдиметиларсоний-трииодид $(C_6H_5)_2As(CH_3)_2J_3$. Это вещество кристаллизуется в виде иголок фиолетового цвета с температурой плавления 69,5°. Оно нерастворимо в воде и эфире и хорошо растворяется в горячем спирте, хлороформе и ацетоне.

[1] Ж. Р. Х. О., *59*, 3 (1929).
[2] Журнал общей химии, *2*, 529 (1932).
[3] Steinkopf, Donat, Jaeger., B., *55*, 2597 (1922).
[4] Steinkopf, Schwen, B., *54*, 2791 (1921).
[5] Jones, Dyke, Davis, Griffiths, Webb, Soc., 2284 (1932).

Способы получения дифенилхлорарсина

Дифенилхлорарсин может быть получен путем нагревания дифенилртути с избытком фенилдихлорарсина. Реакция проводится при 320° в течение 5—10 минут, после чего жидкость сливается с осадка и фракционируется[1]:

$$2C_6H_5AsCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 \longrightarrow 2(C_6H_5)_2AsCl + HgCl_2$$

Если нагревать дифенилртуть с треххлористым мышьяком, то наряду с фенилдихлорарсином также получается и дифенилхлорарсин[2]:

$$(C_6H_5)_2Hg + AsCl_3 \longrightarrow HgCl_2 + (C_6H_5)_2AsCl$$

С достаточно хорошим выходом дифенилхлорарсин получается по методу Шерлина-Браза[3] — окислением фенилгидразина мышьяковой кислотой. Реакция проводится следующим образом. К водному раствору мышьяковой кислоты, к которому заранее прибавлено некоторое количество медной бронзы (Naturkupfer C), при сильном перемешивании медленно прибавляется фенилгидразин. Процесс протекает 40—60 минут при 75° и сопровождается бурным выделением азота. По окончании реакции на дне сосуда собирается тяжелое масло, представляющее собой, главным образом, дифениларсиноксид. Оно растворяется в горячем бензоле, раствор затем отфильтровывается от металлической меди, бензол отгоняется и остаток обрабатывается трехкратным объемом крепкой соляной кислоты.

После отделения и сушки получившиеся хлориды разгоняются в вакууме. Фракция, перегоняющаяся в пределах 150—180°, представляет собой дифенилхлорарсин, общий выход которого достигает 63—65%.

Механизм реакции фенилгидразина с мышьяковой кислотой, которая приводит, в зависимости от условий ее проведения, к образованию мышьяковистой кислоты, фенилдихлорарсина, дифенилхлорарсина и трифениларсина, нельзя считать ясным. Экспериментально доказано, что при взаимодействии фенилгидразина с крепким раствором мышьяковой кислоты при обыкновенной температуре образуются мышьяковистая кислота и бензол. Если же окислять фенилгидразин мышьяковой кислотой в присутствии сернокислой меди и избытка соляной кислоты, то получается, главным образом, фенилдихлорарсин. Основываясь на том, что водород иминогруппы первичных арилгидразинов окисляется легче, чем водород аминогруппы, авторы полагают, что в первой стадии образуется соль фенилгидразина и мышьяковой кислоты, которая затем интрамолекулярно окисляется за счет пятивалентного мышьяка и превращается в диазопроизводное по такой схеме:

1. $C_6H_5NH - NH_2 + H_3AsO_4 \rightarrow C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot H_3AsO_4$
2. $C_6H_5NH - NH_2 \cdot H_3AsO_4 \rightarrow C_6H_5N{=}N - As(OH)_2 + 2H_2O$

Соль фенилгидразина и мышьяковой кислоты была действительно выделена в свободном виде.

[1] Michaelis, Link, A., *207*, 195 (1881).
[2] Roeder, Blasi, B., *47*, 2751 (1914).
[3] Шерлин, Браз, Journ. pr. Chem., *138*, 225 (1933).

Образующееся диазосоединение в зависимости от дальнейших условий может распадаться по двум направлениям: в отсутствии меди давать мышьяковистую кислоту и бензол, а в присутствии меди — фениларсиноксид:

$$1.\ C_6H_5N{=}N - As(OH)_2 + H_2O \rightarrow C_6H_6 + N_2 + As(OH)_3$$
$$2.\ C_6H_5N{=}N - As(OH)_2 \rightarrow C_6H_5AsO + H_2O + N_2$$

Окись фениларсина в солянокислой среде превращается естественно в фенилдихлорарсин, происхождение которого, таким образом, этой схемой удовлетворительно объясняется.

Дальнейшее течение реакции, приводящее к образованию дифенилхлорарсина и трифениларсина, представляется менее ясным. В процессе реакции ни разу не удалось выделить соли фенилгидразина и фенилмышьяковой кислоты, из которой по аналогичной схеме мог бы образоваться дифениларсиноксид. Таким образом простейшая схема образования дифениларсиноксида окислением фенилгидразина фенилмышьяковой кислотой является пока ничем не доказанной.

Наилучшим способом получения дифенилхлорарсина является реакция восстановления дифенилмышьяковой кислоты с последующей обработкой получающегося дифениларсиноксида хлористым водородом [1]:

$$1.\quad 2(C_6H_5)_2As\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} + SO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + [(C_6H_5)_2As]_2O$$

$$2.\quad \begin{matrix}(C_6H_5)_2As\\ (C_6H_5)_2As\end{matrix}\!\!>O + 2HCl \longrightarrow 2(C_6H_5)_2AsCl$$

Самое существенное в этом способе — это получение дифенилмышьяковой кислоты. Оно осуществляется, аналогично получению фенилмышьяковой кислоты, при помощи реакции Барта следующим образом [2]. Фенилмышьяковую кислоту восстанавливают сернистым газом и образующийся фениларсиноксид растворяют в едком натре:

$$1.\quad C_6H_5As\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ -OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + SO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + C_6H_5AsO$$

$$2.\quad C_6H_5AsO + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5As\begin{matrix}\diagup ONa\\ \diagdown ONa\end{matrix} + H_2O$$

Затем полученную соль обрабатывают хлористым фенилдиазонием и таким образом в фенилмышьяковистую кислоту вводят второй фенильный радикал:

$$3.\quad C_6H_5As(ONa)_2 + C_6H_5N_2Cl \longrightarrow N_2 + NaCl + (C_6H_5)_2As\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown ONa\end{matrix}$$

После подкисления выпадает дифенилмышьяковая кислота:

$$4.\quad (C_6H_5)_2As\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ \diagdown ONa\end{matrix} + HCl \rightarrow (C_6H_5)_2As\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O\\ -OH\end{matrix} + NaCl$$

[1] Norris, Ind. Eng. Chem., *11*, 824 (1919).
[2] Bart, A., *423*, 174 (1920).

Во время прошлой мировой войны в Англии и Франции дифенилхлорарсин получали по методу, основанному на применении в качестве исходного вещества трифениларсина, который в этих странах готовился по способу Михаэлиса [1]. По этому методу на смесь, состоящую из хлорбензола и треххлористого мышьяка, действуют металлическим натрием, в результате чего образуются трифениларсин и поваренная соль. Реакция обычно проводится в бензольной или толуольной среде:

$$3C_6H_5Cl + AsCl_3 + 6Na \rightarrow 6NaCl + (C_6H_5)_3As$$

Затем трифениларсин нагревается с треххлористым мышьяком при температуре от 250 до 350° [2,3]. Превращение трифениларсина в дифенилхлорарсин происходит, повидимому, в результате следующих реакций:

$$1.\ (C_6H_5)_3As + 2AsCl_3 \rightarrow 3C_6H_5AsCl_2$$
$$2.\ 2(C_6H_5)_3As + AsCl_3 \rightarrow 3(C_6H_5)_2AsCl$$
$$3.\ C_6H_5AsCl_2 + (C_6H_5)_3As \rightarrow 2(C_6H_5)_2AsCl$$

В Англии процесс получения трифениларсина осуществлялся таким образом. В реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником и водяной рубашкой, наливалось половинное количество необходимого бензола. Затем в реактор вводился металлический натрий в кусочках и постепенно приливалась смесь, состоящая из бензола, хлорбензола и треххлористого мышьяка. Операция проводилась в атмосфере углекислого газа при начальной температуре 50°, которая в дальнейшем несколько повышалась. По окончании реакции давали осесть не прореагировавшему металлическому натрию и поваренной соли, сливали и фильтровали бензольный раствор трифениларсина и из фильтрата под уменьшенным давлением отгоняли бензол и не вступивший в реакцию хлорбензол. Во Франции трифениларсин готовили примерно аналогичным образом, но вместо бензола в качестве растворителя применяли толуол. Реакция велась при температуре кипения толуола, при 112°. При этой температуре металлический натрий находится в расплавленном состоянии и вступает в реакцию целиком.

Операцию превращения трифениларсина в дифенилхлорарсин по английскому рецепту проводили в автоклаве, куда помещался жидкий трифениларсин, где он в течение нескольких часов нагревался с треххлористым мышьяком при температуре не выше 260°. Во Франции превращение трифениларсина в дифенилхлорарсин производилось в котле, снабженном мешалкой и нагреваемом голым огнем. Обычно в этот котел переводился толуольный раствор трифениларсина, растворитель отгонялся и при 260—280° к трифениларсину медленно, по каплям, приливали треххлористый мышьяк. Реакция заканчивалась через три, четыре часа. Полученное вещество состояло примерно из 60% дифенилхлорарсина и 40% фенилдихлорарсина.

[1] Michaelis, Reese, B., *15*, 2876 (1882).
[2] Morgan, Vining, Soc., *117*, 780 (1920).
[3] Pope, Turner, Soc., *117*, 1450 (1920).

Трифениларсин представляет собой твердое, кристаллизующееся из спирта бесцветное вещество с температурой плавления 58—60°, перегоняющееся без разложения в струе углекислоты при 300°. Он хорошо растворяется в эфире, бензоле, горячем спирте и нерастворим в воде и галоидоводородных кислотах.

Кроме уже описанного способа Михаэлиса существует еще несколько методов получения трифениларсина. В лабораторных условиях довольно удобно его получать при помощи реакции Гриньяра, действием на эфирный раствор фенилмагнийбромида треххлористым мышьяком [1]:

$$1.\ C_6H_5Br + Mg \rightarrow C_6H_5MgBr$$
$$2.\ 3C_6H_5MgBr + AsCl_3 \rightarrow (C_6H_5)_3As + 3MgBrCl$$

Трифениларсин получается также при кипячении бензола с треххлористым мышьяком в присутствии безводного треххлористого алюминия по реакции Фриделя и Крафтса [2]:

$$3C_6H_6 + AsCl_3 \rightarrow 3HCl + (C_6H_5)_3As$$

При этом в качестве побочных продуктов образуются в довольно значительных количествах фенилдихлорарсин и дифенилхлорарсин.

Можно также получать трифениларсин по реакции Шерлина и Браза [3]. Для этого к раствору фенилгидразина в этиловом спирте, нагретому до 45°, при хорошем перемешивании приливается водный раствор мышьяковой кислоты, к которому предварительно прибавлено некоторое количество сернокислой меди. По окончании реакции выделившееся масло извлекается бензолом, сушится и перегоняется.

Производственный способ получения дифенилхлорарсина

Дифенилхлорарсин во время империалистической войны в заводских условиях получался главным образом по методу Барта. Этот процесс получения дифенилхлорарсина складывается из нескольких стадий. Первая стадия — это получение фенилмышьяковой кислоты из хлористого фенилдиазония и мышьяковистокислого натрия. Для этого солянокислый анилин диазотируют азотистой кислотой и полученный таким образом хлористый фенилдиазоний постепенно приливают к раствору мышьяковистокислого натрия:

$$1.\ C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$
$$2.\ C_6H_5NH_2 \cdot HCl + HNO_2 \rightarrow 2H_2O + C_6H_5N_2Cl$$
$$3.\ C_6H_5N_2Cl + Na_3AsO_3 \rightarrow C_6H_5As\begin{matrix}=O\\ \diagdown ONa\end{matrix} + N_2 + NaCl$$

В этой стадии процесса приходится осуществлять две операции: 1) приготовление диазосоединения и 2) сочетание диазосоединения с мышьяковистокислым натрием. Для приготовления диазосоединения реакцию диазотирования анилина необходимо вести при низкой температуре и иметь некоторый избыток соляной кислоты. На одну частицу анилина требуется две частицы соляной кислоты. Одна из них идет на образование соли, другая для выделения из нитрита свободной азотистой кислоты. Избыток же соляной кислоты сверх двух частиц требуется для того, чтобы воспрепятствовать конденсации хлористого фенилдиазония с не вступившим еще в реакцию

[1] Pfeiffer, B., *37*, 4621 (1904).
[2] Wieland, Bloemer, A., *431*, 30 (1922).
[3] Шерлин, Браз, Journ. pr. Chem., *138*, 225 (1933).

анилином. Эта побочная реакция привела бы к образованию диазоаминобензола по следующему уравнению:

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 \rightarrow HCl + C_6H_5N{=}N - NH - C_6H_5$$

Так как образование соли анилина: $C_6H_5NH_2 + HCl \rightleftarrows C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ — процесс обратимый, состояние равновесия которого зависит от концентрации соляной кислоты, то, естественно, ее избыток будет способствовать образованию соли анилина, сдвигая равновесие вправо.

Обычно для диазотирования берут избыток $^1/_4$—$^1/_2$ частицы соляной кислоты на одну частицу анилина.

Второе условие — низкую температуру — важно соблюдать потому, что хлористый фенилдиазоний — вещество нестойкое и в водной среде он разлагается уже при обыкновенной температуре. Температура +3°;+4° является для этой реакции благоприятной.

Вторая операция в этой стадии — сочетание мышьяковистокислого натрия с хлористым фенилдиазонием — проводится таким образом, что раствор диазосоединения постепенно приливают к щелочному раствору мышьяковистокислого натрия, и сочетание, следовательно, ведется в щелочной среде. При этой операции также очень важно соблюдать правильный температурный режим. Реакция между мышьяковистокислым натрием и хлористым фенилдиазонием обычно сопровождается целым рядом побочных процессов. Внешне эти побочные процессы выражаются в образовании так называемой смолы, состав которой довольно сложен. В данном случае можно лишь указать на некоторые простейшие побочные реакции. Хлористый фенилдиазоний в водной среде при повышенной температуре может разлагаться с образованием фенола:

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + HCl + N_2$$

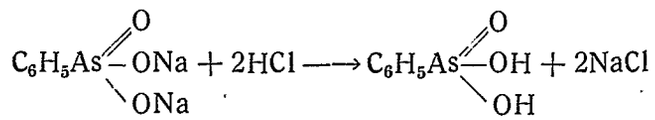
Далее хлористый фенилдиазоний в щелочной среде может восстанавливаться до бензола:

$$C_6H_5N_2Cl + NaOH + Na_3AsO_3 \rightarrow C_6H_6 + NaCl + Na_3AsO_4 + N_2$$

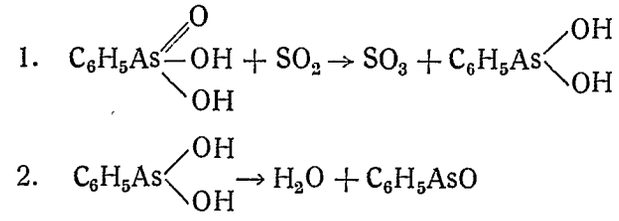
Кроме того, получаются вещества более сложного состава, некоторые производные бифенила и т. п. Ясно, что процессы, происходящие при реакции Барта, протекают с различными скоростями. Они зависят, помимо некоторых причин, о которых речь будет ниже, также и от температуры. Так как механизм реакции Барта, как опять-таки мы увидим ниже, недостаточно выяснен, то условия проведения реакции сочетания мышьяковистокислого натрия с хлористым фенилдиазонием, в том числе и температурные, необходимо подбирать эмпирически. Опытным путем найдено, что поднимать температуру выше 7—8° невыгодно. В этом случае уменьшается выход фенилмышьяковой кислоты и увеличивается образование смолистых веществ. Чересчур охлаждать реакционную смесь также не следует: это приводит к сильному замедлению реакции сочетания. Последний процесс обычно несколько ускоряется прибавлением некоторого количества сернокислой меди.

Следующей стадией является восстановление фенилмышьяковой кислоты до фениларсиноксида.

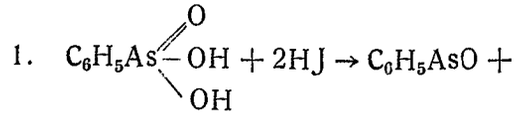
Реакционную смесь подкисляют какой-либо минеральной кислотой:



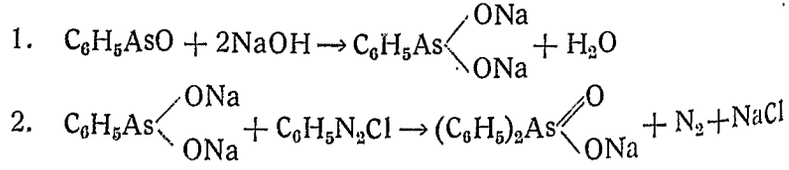
Затем водный раствор фенилмышьяковой кислоты насыщают сернистым газом в присутствии небольшого количества иодистоводородной кислоты:



Иодистоводородная кислота ускоряет реакцию восстановления. По-видимому, именно она в первую очередь реагирует с фенилмышьяковой кислотой, а выделяющийся свободный иод восстанавливается затем сернистым ангидридом снова до иодистоводородной кислоты, которая, таким образом, играет роль катализатора:

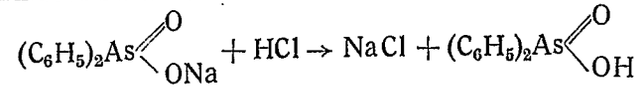


После этой стадии следует введение второй фенильной группы в фенилмышьяковое соединение. Эта стадия процесса также состоит из двух операций: 1) растворение фениларсиноксида в едком натре и 2) обработка полученного водного раствора натровой соли фенилмышьяковистой кислоты хлористым фенилдиазонием:

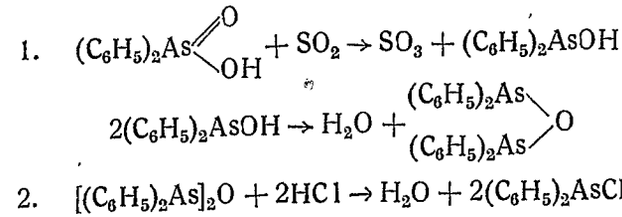


Введение второй фенильной группы — реакция второго сочетания Барта и в отличие от первого сочетания проводится в кислой

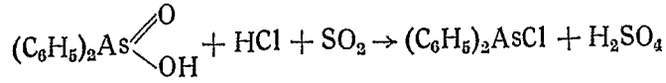
среде, т. е. к кислому раствору хлористого фенилдиазония постепенно приливают щелочной раствор натровой соли фенилмышьяковистой кислоты. Эта реакция требует несколько более низкой температуры, которая обычно поддерживается не выше 3—4°. При подкислении полученного раствора соляной кислотой выпадает свободная дифенилмышьяковая кислота:



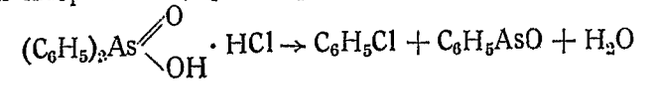
Последней стадией процесса получения дифенилхлорарсина является реакция восстановления дифенилмышьяковой кислоты сернистым ангидридом и превращение получающегося дифениларсиноксида обработкой соляной кислотой в дифенилхлорарсин:



Обе операции можно проделать таким образом, что реакция восстановления и обработка дифениларсиноксида соляной кислотой будут происходить одновременно. Для этого дифенилмышьяковую кислоту растворяют в крепкой соляной кислоте и в полученный раствор пропускают сернистый газ. Общее уравнение реакции следующее:



Приведенное представление о превращении дифенилмышьяковой кислоты в дифенилхлорарсин в настоящее время подвергается сомнению [1]. Дело в том, что при растворении дифенилмышьяковой кислоты в крепкой соляной кислоте, как известно, образуется продукт присоединения одной частицы соляной кислоты к одной частице дифенилмышьяковой кислоты. Этот продукт можно выделить в кристаллическом виде. Основываясь на том, что это вещество под влиянием воды распадается на свои первоначальные компоненты, его рассматривают как непрочное солеобразное соединение такого состава: $(C_6H_5)_2AsO(OH) \cdot HCl$. Однако термический распад этого вещества указывает на иное его строение. При нагревании продукта присоединения дифенилмышьяковой и соляной кислоты выше своей температуры плавления (134°) происходит распад с преимущественным образованием хлорбензола, фениларсиноксида и воды:



[1] Kappelmeier, Rec. trav. chim., *49*, 57 (1930).

Так как подобный распад наблюдается и у дифениларсинтрихлорида, разлагающегося при 200° на хлорбензол и фенилдихлорарсин, то строение продукта присоединения соляной кислоты к дифенилмышьяковой кислоте, повидимому, соответствует хлориду дифенилмышьяковой кислоты $(C_6H_5)_2As\langle^{OH}_{OH}\cdot Cl$. Подобное строение продукта присоединения хлористого водорода к дифенилмышьяковой кислоте $(C_6H_5)_2As(OH)_2Cl$ находит себе подтверждение также и в том, что это вещество при одинаковых условиях температуры и концентрации восстанавливается значительно легче свободной дифенилмышьяковой кислоты, чего не должно было бы быть, если бы дифенилмышьяковая кислота при взаимодействии с соляной кислотой давала лишь непрочный продукт присоединения. С этой точки зрения образование дифенилхлорарсина при действии сернистого газа на солянокислый раствор дифенилмышьяковой кислоты необходимо рассматривать следующим образом: сначала образуется хлорид дифенилмышьяковой кислоты, который затем при восстановлении превращается в дифенилхлорарсин:

1. $(C_6H_5)_2As\langle^{O}_{OH} + HCl \rightarrow (C_6H_5)_2As\langle^{OH}_{OH}\cdot Cl$

2. $(C_6H_5)_2As\langle^{OH}_{OH}\cdot Cl + SO_2 \rightarrow H_2SO_4 + (C_6H_5)_2AsCl$

Обзор представлений о механизме реакции Барта

Получение ароматических мышьяковых кислот по способу Барта было впервые запатентовано в 1910 году [1]. Этот метод арсенирования ароматических соединений является в достаточной мере универсальным. Любой первичный ароматический амин можно обработать азотистой кислотой и на полученное диазосоединение подействовать мышьяковистокислым натрием. Кроме того, этим путем можно получить не только первичные ароматические мышьяковые кислоты, но и вторичные, а также третичные окиси ароматических арсинов:

1. $RN_2Cl + Na_3AsO_3 \longrightarrow R - As\langle^{O}_{ONa} + NaCl + N_2$

2. $RN_2Cl + R - As\langle^{ONa}_{ONa} \longrightarrow (R)_2As\langle^{O}_{ONa} + NaCl + N_2$

3. $RN_2Cl + (R)_2As - ONa \longrightarrow (R)_3AsO + NaCl + N_2$

Позже было замечено, что иногда эти реакции протекают значительно лучше, если пользоваться добавками металлической меди, гидроокиси меди и некоторых медных солей в качестве катализаторов. В 1912 году Барт внес дальнейшие улучшения в свой метод, применив в качестве катализаторов в щелочной среде металлическую медь, серебро, никель, кобальт или их соли, в присутствии которых при низких температурах облегчается выделение азота и в то же время уменьшается образование побочных продуктов. Другой автор, занимавшийся этой реакцией, — Шмидт [2] — считает, однако, что наиболее существенным при взаимодействии арсенита натрия с диазосоединением является наличие нейтральной или слабокислой среды. В 1919 году Мунейра[1] несколько видоизменил способ Барта. По его патенту ароматические мышьяковые кислоты могут быть получены путем взаимодействия диазосоединений с водными или разбавленными спиртовыми растворами мышьяковистой кислоты в кислой, нейтральной или щелочной среде в присутствии специальных катализаторов. Наиболее существенной особенностью этого последнего способа является то, что в процессе реакции одновременно присутствуют два катализатора, из которых один — медная соль, а другой — вещество, обладающее восстановительными свойствами. Выбор последнего зависит от того, является ли реакционная среда кислой или щелочной. В кислой среде применяется кислый восстановитель, например, гипофосфористая кислота, в нейтральной среде — гидросульфит натрия или формальдегидсульфоксилат натрия, в щелочной среде — эти же последние вещества или же избыток щелочной соли мышьяковистой кислоты. Наконец в 1931 году Э. Шеллер [2] запатентовал способ получения ароматических мышьяковых кислот, в основу которого положена работа З. Фельди по изучению механизма реакции Барта. По этому способу диазосоединение реагирует с треххлористым мышьяком, в результате чего получается продукт взаимодействия, при разложении которого водой образуется ароматическая мышьяковая кислота:

1. $RN_2Cl + AsCl_3 \rightarrow RN_2AsCl_4$

2. $RN_2AsCl_4 + 3H_2O \longrightarrow N_2 + 4HCl + RAs\langle^{O}_{OH}$

По Шеллеру реакция проводится таким образом, что исходный амин растворяется в безводном метиловом спирте или ледяной уксусной кислоте, сюда же добавляется необходимое количество треххлористого мышьяка, после чего полученная смесь диазотируется амилнитритом или крепким водным раствором нитрита натрия. Перед началом диазотирования к реакционной смеси добавляется металлическая или полухлористая медь, являющаяся катализатором, способствующим благоприятному течению процесса. По окончании реакции растворитель отгоняется и остаток обрабатывается водой или щелочью для извлечения ароматической мышьяковой кислоты. Этот способ пригоден, однако, лишь для получения ароматических мышьяковых кислот, имеющих отрицательные заместители в ядре. Такие кислоты получаются в этом случае с довольно значительными выходами.

Краткая история тех попыток и предложений, которые делались для усовершенствования реакции Барта, несомненно, указывает на то, что с 1918 года непрерывно велись работы по изучению этой реакции. Тем не менее механизм этой реакции до настоящего времени совершенно не ясен. Как при арсенировании жирных насыщенных органических соединений, так и в данном случае неизвестно, каким путем мышьяковистокислый натрий первоначально связывается с диазосоединением и каким образом трехвалентный мышьяк превращается в пятивалентный.

Прежде чем изложить имеющиеся по этому поводу взгляды, необходимо рассмотреть представления о структуре и свойствах диазосоединений.

Вообще говоря, диазосоединениями называются вещества с общей формулой $R - N_2 - X$, которые содержат группу из двух атомов азота, связанную с углеводородным радикалом и с каким-либо анионом.

Двухатомная группа азота может иметь двоякое строение:

$$а) -N = N- \quad и \quad б) =N^{-}\equiv N,$$

причем в первом случае оба атома азота трехвалентны, во втором — один трехвалентен, другой пятивалентен. В настоящее время общепризнано, что диазосоединения, в зависимости от условий, могут существовать в виде настоящих диазосоединений $R - N = N - X$ и в виде так называемых солей диазония $R - \overset{|||}{N} - Cl$.

Настоящие диазосоединения и соли диазония могут взаимно переходить друг в друга; следовательно, они являются веществами таутомерными.

[1] Bart, герм. пат. 250264, 254092, 268172.
[2] Schmidt, A., *427*, 159 (1920).

[1] Moyneyrat, англ. пат. 142947 (1919).
[2] Scheller, герм. пат. 522892; C. II, 2229 (1927).

Соли диазония бесцветны, их водные растворы нейтральны и, как соли сильных оснований, почти сполна диссоциированы на свои ионы. Если на них подействовать эквивалентом щелочи или влажной окиси серебра, то образуются нестойкие, легко растворимые в воде гидраты окиси диазония:

$$R-\underset{\substack{|||\\ N}}{N}-Cl + NaOH \rightarrow R-\underset{\substack{|||\\ N}}{N}-OH + NaCl$$

Щелочность таких растворов, однако, быстро падает, что объясняется превращением гидрата окиси диазония в диазогидрат. Между обеими таутомерными формами быстро устанавливается состояние равновесия, сильно сдвинутое вправо:

$$R-\underset{\substack{|||\\ N}}{N}-OH \rightleftarrows R-N=N-OH$$

В присутствии же избытка щелочи происходит еще более быстрая изомеризация гидроокиси диазония с образованием соли диазогидрата, так называемого диазотата:

$$R-\underset{\substack{|||\\ N}}{N}-OH + NaOH \rightarrow R-N=N-ONa + H_2O$$

Диазогидраты играют при этом уже роль кислоты. Если раствор диазотата подкислить, то сначала образуется свободный диазогидрат, который при избытке минеральной кислоты превращается опять в соль диазония:

1. $R-N=N-ONa + HCl \rightarrow R'-N=N-OH + NaCl$

2. $R-N=N-OH + HCl \rightarrow R-\underset{\substack{|||\\ N}}{N}-Cl + H_2O$

Если подействовать на диазотаты крепкими щелочами, то они превращаются в изодиазотаты. По мнению Гантша, которое является в настоящее время наиболее распространенным, в данном случае имеется изомерия пространственного характера. Диазотаты и изодиазотаты являются стереоизомерами и отличаются друг от друга различным положением фенильной и гидроксильной групп по отношению к плоскости атомов азота, связанных двойной связью:

$$1.\quad \begin{array}{r}C_6H_5-N\\ \|\\ NaO-N\end{array} \qquad\qquad 2.\quad \begin{array}{l}C_6H_5-N\\ \qquad\ \ \|\\ \qquad\ \ N-ONa\end{array}$$

Согласно общепринятой терминологии, соединение первое можно назвать синдиазотатом, а соединение второе — антидиазотатом. Так как нормальный диазотат является веществом нестойким, легко выделяющим азот и, следовательно, очень реакционноспособным, то ему приписывают строение синдиазотата. Изодиазотаты, наоборот,— вещества более стойкие и менее реакционноспособные. Поэтому им приписывается строение антидиазотатов. Отсюда ясно, что в кислой среде могут существовать только соли диазония, а в щелочной среде—син- и антидиазотаты.

Некоторые соли диазония (сернистокислый и цианистый диазоний) в момент своего образования самопроизвольно изомеризуются в диазоформу. Хлористый фенилдиазоний, всегда существующий в виде соли диазония, образует с хлористой закисью меди окрашенное соединение, которому приписывается строение синдиазосоединения:

$$\begin{array}{c}C_6H_5-N-CuCl\\ |\\ Cl-N-CuCl\end{array}$$

Это вещество, как показал Зандмейер, распадается с выделением азота, хлористой закиси меди и хлорбензола.

Реакция Барта, т. е. взаимодействие мышьяковистокислой соли с диазосоединением, по наблюдениям самого автора, подтвержденным другими исследователями, протекает лучше всего в слабо щелочной среде. В этом случае фенилмышьяковая кислота получается с наибольшим выходом, в то время как в сильно щелочной среде происходит восстановление арсенитом натрия диазосоединения до бензола по схеме:

$$C_6H_5N_2Cl + Na_3AsO_3 + NaOH \rightarrow C_6H_6 + N_2 + Na_3AsO_4 + NaCl$$

Так как в слабо щелочной среде диазосоединение существует в форме синдиазогидрата, то это значит, что необходимо иметь определенную концентрацию гидроксильных ионов для того, чтобы изомеризация хлористого фенилдиазония практически могла произойти. Предположение о благоприятном действии известной концентрации гидроксильных ионов, в связи с превращением соли диазония в синдиазогидрат, на образование фенилмышьяковой кислоты было подтверждено целым рядом опытов самим Бартом. Одна серия опытов проводилась таким образом, что одно и то же количество фенилдиазогидрата соединялось с равным количеством соли мышьяковистой кислоты при возрастающем содержании избытка щелочи. Оказалось, что по мере увеличения концентрации гидроксильных ионов выход фенилмышьяковой кислоты уменьшался. В другой серии опытов было показано, что если исходить из такой концентрации щелочи, при которой реакция идет с плохим выходом, а затем брать ряд растворов, все более и более разбавленных водой, то выход фенилмышьяковой кислоты увеличивается и при некотором, определенном разбавлении достигает максимальной величины.

Таблица 111

Влияние избытка щелочи на выход фенилмышьяковой кислоты

№ опыта	Количество щелочи в $см^3$	Выход кислоты в *г*
1	25	5,3
2	50	2,5
3	100	0,7
4	150	0,5
5	200	0,1

Таблица 112

Влияние разбавления на выход фенилмышьяковой кислоты

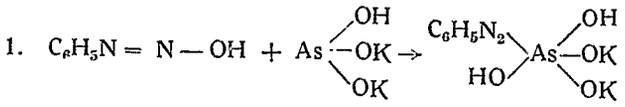
№ опыта	Общий объем реакционной смеси в $см^3$	Выход кислоты в *г*
1	200 (=16%)	0,3
2	400	0,5
3	600	1,2
4	800	2,5
5	1000	3,2
6	1200	3,4
7	1500	4,2
8	2000	5,3
9	2500	5,6

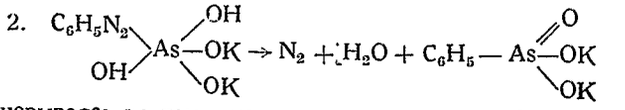
Необходимо, однако, указать, что по опытам того же автора фенилантидиазотат также реагирует с солями мышьяковистой кислоты; правда, и в этом случае должна быть достигнута определенная концентрация гидроксильных ионов. В сильно кислой среде фенилмышьяковая кислота не образуется. Это отличает, по мнению Барта, его процесс от реакций введения галоида и циангруппы в ароматическое ядро Зандмейера или Гаттермана, протекающих в кислой среде в присутствии солей закиси меди или меди. Однако образование дифенилмышьяковой кислоты происходит в этом процессе и в кислой среде. Опытами Шмидта выводы Барта в общем подтверждаются. И по его мнению образование фенилмышьяковой кислоты протекает лучше всего при таких условиях, при которых содержание щелочи соответствует следующим соотношениям:

$$C_6H_5N_2Cl + K_2HAsO_3 \rightarrow N_2 + KCl + C_6H_5As\begin{array}{l}{=}O\\ -OK\\ -OH\end{array}$$

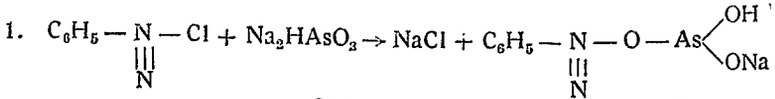
Если необходимость вести процесс арсенирования ароматических соединений в среде, благоприятной для образования синдиазогидрата, более или менее согласуется с опытными данными, то процесс перехода мышьяка из трехвалентной

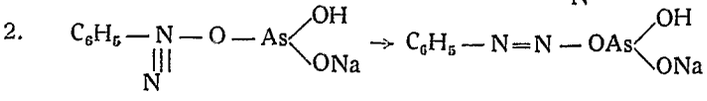
в пятивалентную форму представляется значительно менее ясным. Наиболее просто этот процесс можно представить таким образом, что диазосоединение присоединяется к соли мышьяковистой кислоты и получающийся промежуточный продукт распадается затем с образованием фенилмышьяковой кислоты:

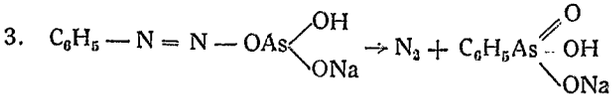




Барт, основываясь на том, что при постепенном прибавлении хлористого фенилдиазония к умеренно-щелочному раствору арсенита появляется винно-красное окрашивание (которое, по его предположению, должно принадлежать недиссоциированной части соли, образующейся из слабого основания и слабой кислоты), полагает, что вначале образуется мышьяковистокислая соль диазония. Эта соль затем разлагается с выделением азота и образованием фенилмышьяковой кислоты (окраска через некоторое время исчезает). При высокой концентрации гидроксильных ионов окрашивание появляется все медленнее и образование кислоты прекращается. Схему процесса можно представить следующим образом:

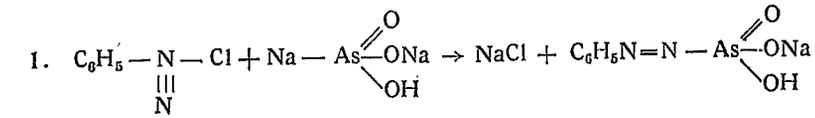


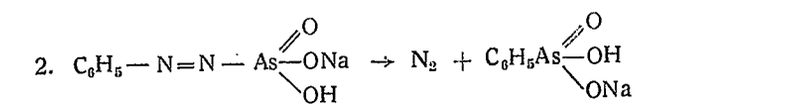




Необходимо, впрочем, указать, что при взаимодействии синдиазогидрата с солью мышьяковистой кислоты окрашивания не наблюдается, хотя фенилмышьяковая кислота и образуется. Поэтому зависимость между образованием промежуточных соединений и образованием фенилмышьяковой кислоты не является доказанной.

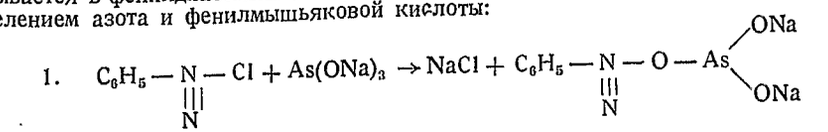
По мнению Шмидта, превращение соединения $C_6H_5OAs(OH)_2$, которое нормально должно было бы получиться, в $C_6H_5As(=O)(OH)$ осуществляется путем интрамолекулярной перегруппировки. Эта перегруппировка может происходить не только в момент разложения диазосоединения $C_6H_5N_2—O—As(OH)_2$, но и в начале реакции, если исходить из предположения, что соль мышьяковистой кислоты будет реагировать в своей таутомерной форме $H—As(=O)(ONa)$. В этом случае должны бы получаться диазосоединение такого строения: $C_6H_5N_2As(=O)(OH)$. Оно, будучи нестойким, самопроизвольно разложится с выделением азота и образованием фенилмышьяковой кислоты. Близкой точки зрения придерживается и Виланд, который считает, что реакция Барта, вероятно, протекает с образованием промежуточного продукта, аналогичного по своему строению фенилдиазосульфокислоте, который, однако, не перегруппировывается в более устойчивую антиформу, а разлагается с выделением азота:

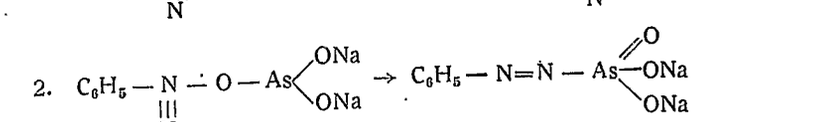


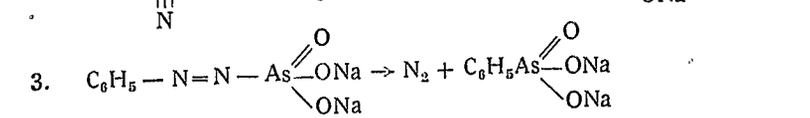


Этот взгляд, однако, встречает возражение со стороны Барта, который полагает, что образование в водной среде более или менее устойчивого промежуточного соединения с непосредственной связью между азотом и мышьяком мало вероятно. Кроме того, по его мнению, следовало бы ожидать, что такое соединение должно быть окрашенным в интенсивно-желтый цвет, чего на самом деле не наблюдается.

Это возражение не находит экспериментального подтверждения в более поздней работе З. Фельди, опыты которого дают возможность предположить, что во время реакции такая фенилдиазомышьяковая кислота действительно получается. Образование фенилмышьяковой кислоты по Барту Фельди объясняет следующим образом. При смешении хлористого фенилдиазония с мышьяковистокислым натрием образуется мышьяковистая соль фенилдиазония. Эта соль затем перегруппировывается в фенилдиазомышьяковую кислоту, распадающуюся в дальнейшем с выделением азота и фенилмышьяковой кислоты:







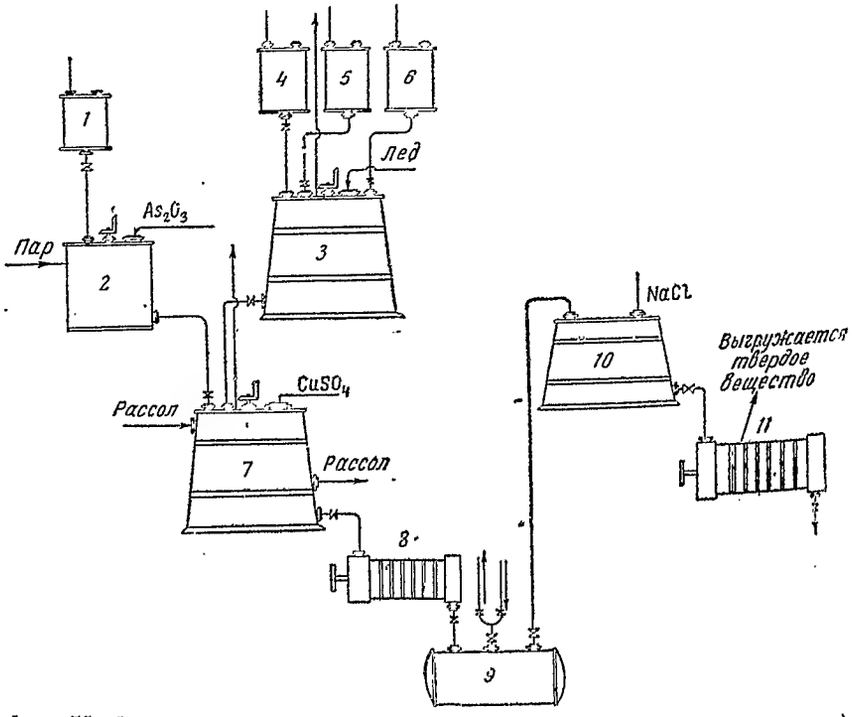
Первая стадия этой схемы — образование мышьяковистой соли фенилдиазония — доказана им совершенно точно опытным путем. Что касается второй стадии, то абсолютно достоверных указаний его работа не дает, давая лишь косвенные материалы в пользу такого представления. В чем заключается действие катализаторов в реакции Барта, сказать пока невозможно. Известно лишь, что в присутствии такого катализатора, как медь или ее соли, выход фенилмышьяковой кислоты повышается. Можно предполагать, что если, в соответствии со взглядом Виланда, во время реакции образуется промежуточная синфенилдиазомышьяковая кислота, то медная соль дает с этой промежуточной кислотой двойное соединение, вероятно, аналогичное двойному соединению, получающемуся при реакции Зандмейера.

Если для первого азосочетания Барта имеется некоторый экспериментальный материал, обосновывающий гипотезы о механизме реакции, то для второго азосочетания — по вопросу о механизме образования вторичных ароматических мышьяковых кислот — не имеется даже и таких недостаточных материалов.

17. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ДИФЕНИЛХЛОРАРСИНА

Эта схема применительно к тому процессу, который осуществлялся во время прошлой войны в Германии, сводится к следующему.

Получение фенилмышьяковой кислоты (см. фиг. 58). В железном аппарате готовится десятипроцентный раствор едкого натра. Этот раствор передается затем в аппарат *2*, в котором ведется получение раствора арсенита натрия. Аппарат можно представить в виде железного котла с мешалкой. На случай, если растворение необходимо будет проводить при повышенной температуре, аппарат снабжается рубашкой, в которую подается греющий пар. После этого в аппарат загружается необходимое количество белого мышьяка. Растворение производится при перемешивании, причем в большинстве случаев надобности в подогреве нет.



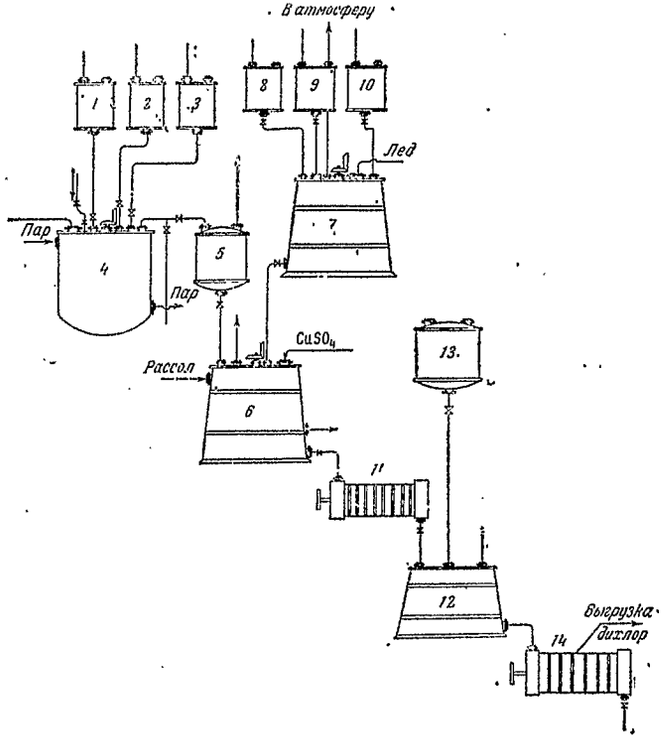
Фиг. 58. Схема получения фенилмышьяковой кислоты (первое сочетание).

1—напорный бак для NaOH, *2*—аппарат для приготовления арсенита, *3*—чан для диазотирования, *4*—мерник для анилина, *5*—мерник для серной или соляной кислоты, *6*—мерник для раствора нитрита, *7*—чан для сочетания, *8*—фильтрпресс, *9*—сборник, *10*—чан для подкисления, *11*—фильтрпресс.

Диазотирование анилина для приготовления раствора хлористого фенилдиазония производится в деревянном чане *3* с мешалкой. Для этого из специальных мерников *4* и *5* в чан подаются анилин и необходимое для его растворения количество разбавленной соляной или серной кислоты.

Перед началом диазотирования в чан добавляется лед и при непрерывном перемешивании к раствору соли анилина постепенно приливается 40%-ный водный раствор нитрита натрия из мерника *6*. Во время диазотирования температура поддерживается примерно около 0°.

Сочетание хлористого фенилдиазония с мышьяковистокислым натрием производится в деревянном чане *7* с мешалкой и змеевиком, в котором циркулирует охлаждающий рассол. В чан загружается арсенит натрия и к раствору добавляется катализатор — медный купорос. После того как раствор арсенита натрия охладится до 5°, к нему медленно при перемешивании прибавляется хлористый фенилдиазоний. Скорость прибавления хлористого фенилдиазония регулируют таким образом, чтобы температура смеси не превышала 10°.

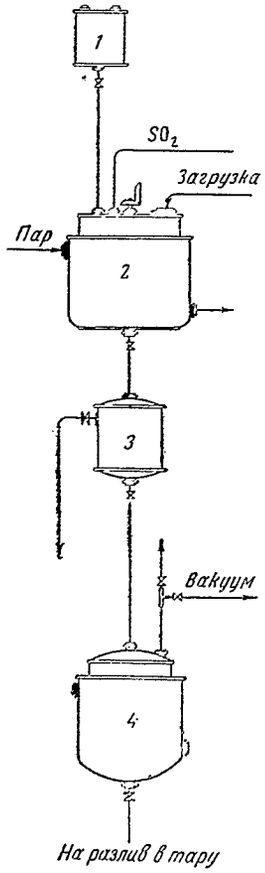


Фиг. 59. Схема получения дифенилмышьяковой кислоты (второе сочетание).

1—мерник для бисульфита, *2*—напорный бак для воды, *3*—мерник для едкого натра, *4*—аппарат для восстановления, *5*—сборник, *6*—чан для сочетания, *7*—чан для диазотирования, *8*—мерник для анилина, *9*—мерник для серной или соляной кислоты, *10*—мерник для раствора нитрита, *11*—фильтрпресс, *12*—чан для подкисления, *13*—напорный бак для соляной кислоты, *14*—фильтрпресс.

Во время реакции выделяется газообразный азот и образуются смолистые вещества, вследствие чего реакционная масса довольно сильно пенится. Пенообразование в случае необходимости уменьшают прибавлением небольшого количества парафинового масла или нитробензола. По окончании прибавления хлористого фенилдиазония раствор должен иметь щелочную реакцию, в чем убеждаются пробой на фенолфталеиновую бумажку. Вся масса затем переносится на фильтрпресс *8*,

где жидкость отделяется от выделившихся смолистых веществ. После этого фильтрат переводят в деревянный чан *10*, прибавляют до насыщения поваренной соли и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Через некоторое время выпадает твердая фенилмышьяковая кислота, которую отфильтровывают при помощи фильтрпресса *11*.



Фиг. 60. Схема получения дифенилхлорарсина из дифенилмышьяковой кислоты.

1 — мерник для соляной кислоты, *2* — редуктор, *3* — сепаратор, *4* — вакуум-сушилка.

Получение дифенилмышьяковой кислоты. Восстановление фенилмышьяковой кислоты до фениларсиноксида производится в специальном аппарате для восстановления — редуктор *4* (фиг. 59). Он может быть сделан из дерева или железа, освинцован и снабжен мешалкой и змеевиком для подогрева паром. Восстановление производится следующим образом. В редуктор загружается твердая фенилмышьяковая кислота и туда же прибавляется 35—40%-ный раствор бисульфита натрия, который берется с избытком в 20% против теории. Всю эту смесь при непрерывном перемешивании нагревают при 80° до полного восстановления фенилмышьяковой кислоты. Выделившийся в виде осадка или маслянистой жидкости фениларсиноксид отделяется от водного раствора декантированием и для удаления сернистого газа может быть промыт водой.

Для растворения фениларсиноксида в редуктор из специального мерника *3* подается 40%-ный раствор едкого натра. По окончании растворения оксида раствор натровой соли фенилмышьяковистой кислоты разбавляется водой и передавливается в специальный сборник *5*. Второе сочетание, т. е. взаимодействие между натровой солью фенилмышьяковистой кислоты и хлористым фенилдиазонием, так же как и первое сочетание, производится в деревянном чане *6*, снабженном змеевиком для охлаждающего рассола и мешалкой.

Хлористый фенилдиазоний готовится таким же точно образом, как и для первого сочетания, и перед началом реакции подается в чан. При непрерывном перемешивании и охлаждении к хлористому фенилдиазонию приливается охлажденный льдом раствор натровой соли фенилмышьяковистой кислоты. В это время температуру стараются держать в пределах от 0 до 7°. По окончании реакции раствор при помощи фильтрпресса *11* отфильтровывается от выделившихся смолистых веществ и переводится в специальный чан *12*. После подкисления раствора соляной кислотой до кислой реакции на конго смесь передают на фильтрпресс *14* для отделения выпавшей дифенилмышьяковой кислоты.

Получение дифенилхлорарсина из дифенилмышьяковой кислоты (см. фиг. 60). Восстановление дифенилмышьяковой кислоты производится в редукторе *2*, который представляет собой чугунный котел, выложенный кислотоупорными плитками. Для восстановления дифенилмышьяковая кислота загружается в редуктор, обрабатывается тройным по весу количеством концентрированной соляной кислоты и в течение 8 часов при 80° насыщается сернистым газом. Выделившийся в виде маслянистой жидкости на дне редуктора дифенилхлорарсин вместе с верхним водным слоем передается на сепаратор *3* для разделения. Сырой дифенилхлорарсин затем загружается в вакуумсушилку, где для удаления оставшейся влаги и соляной кислоты нагревается при 100°. По окончании сушки продукт разливается в железные сосуды, где он и застывает. Технический продукт застывает при температуре примерно около 34°.

18. АНАЛОГИ И ГОМОЛОГИ АРОМАТИЧЕСКИХ ГАЛОИДАРСИНОВ

$C_6H_5AsBr_2$ — фенилдибромарсин[1, 2] — бесцветная или слабожелтая жидкость, кипящая при 285° с легким разложением. При бромировании он распадается на бромбензол и трехбромистый мышьяк:

$$C_6H_5AsBr_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + AsBr_3$$

Фенилдибромарсин образуется путем нагревания фениларсиноксида с концентрированной бромистоводородной кислотой:

$$C_6H_5AsO + 2HBr \rightarrow C_6H_5AsBr_2 + H_2O$$

$C_6H_5AsJ_2$ — фенилдиодарсин[3,4] — твердое вещество, кристаллизующееся в виде лимонно-желтых иголок с температурой плавления 15° и температурой кипения 190° при 12 *мм*. Фенилдиодарсин можно получить действием концентрированной иодистоводородной кислоты на фениларсиноксид или обменным разложением фенилдихлорарсина с иодистым натрием в среде абсолютного спирта или ацетона:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2NaJ \rightarrow C_6H_5AsJ_2 + 2NaCl$$

$C_6H_5AsF_2$ — фенилдифторарсин — твердое вещество, плавящееся при 37°, температура кипения 213°. Он получается действием фтористоводородной кислоты на фениларсиноксид.

$C_6H_5As(CN)_2$ — фенилдицианарсин[5] — кристаллы с температурой плавления 78,5—79,5°. Это вещество получается действием цианистого серебра на фенилдихлорарсин:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2AgCN \rightarrow C_6H_5As(CN)_2 + 2AgCl$$

Вода легко гидролизует его с образованием фениларсиноксида:

$$C_6H_5As(CN)_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5AsO + 2HCN$$

$(C_6H_5)_2AsBr$ — дифенилбромарсин[6] — представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 54—56°. Он получается нагреванием дифениларсиноксида с концентрированной бромистоводородной кислотой в запаян-

---

[1] La Coste, Michaelis, A., *201*, 203 (1880).
[2] Michaelis, B., *10*, 625 (1877).
[3] Burrows, Turner, Soc., *117*, 1376 (1920).
[4] Steinkopf, Schwen, B., *54*, 1463 (1921).
[5] Gryszkiewicz-Trochimowski, Mateyak, Zablotski, Bull. (4), *41*, 1323 (1927).
[6] Pope, Turner, Soc., *117*, 1452 (1920).

ной трубке или действием трехбромистого мышьяка на трифениларсин в течение трех часов при 300—350°:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2As\\(C_6H_5)_2As\end{matrix}\right\rangle O + 2HBr \rightarrow 2(C_6H_5)_2AsBr + H_2O$$

$$2(C_6H_5)_3As + AsBr_3 \rightarrow 3(C_6H_5)_2AsBr$$

$(C_6H_5)_2AsJ$ — дифенилиодарсин — кристаллизуется в виде блестящих желтых кристаллов с температурой плавления 40,5°. Он растворяется в органических растворителях и нерастворим в воде. Дифенилиодарсин получается нагреванием дифениларсиноксида с иодистоводородной кислотой в запаянной трубке в течение двух часов при 100° или нагреванием трифениларсина с трехиодистым мышьяком в течение шести часов при 350—360°. Дифенилиодарсин получается также обменным разложением дифенилхлорарсина с иодистым натрием в безводном ацетоне.

$(C_6H_5)_2AsCNS$ — дифенилроданарсин[1] — бледнокоричневое масло, кипящее при 230—233° при 22—23 *мм*. Он растворим в бензоле и ацетоне, а при действии воды разлагается. Дифенилроданарсин получается взаимодействием дифенилхлорарсина и роданистого натрия в ацетоновом растворе:

$$(C_6H_5)_2AsCl + NaCNS \longrightarrow NaCl + (C_6H_5)_2AsCNS$$

19. ДИФЕНИЛЦИАНАРСИН $(C_6H_5)_2AsCN$

Дифенилцианарсин «Кларк II» применялся немцами с мая 1918 года в смесях с дифенилхлорарсином. Он является одним из сильнейших чихательных раздражающих веществ. Начальная раздражающая концентрация дифенилцианарсина, по американским данным, 0,0001 *мг/л*; непереносимая концентрация—0,00025 *мг/л*; смертельная концентрация при 10-минутной экспозиции — 1 *мг/л*.

Дифенилцианарсин представляет собой бесцветные пластинки с температурой плавления 31,5° [2]. Температура его кипения при нормальных условиях 346° [3]. При пониженном давлении температуры кипения следующие:

Таблица 113

p мм Hg	10	12	13,5	21	85	103
t° C	191	195	200	213	255	257

Коэфициент рефракции [4] при 52°:

$$n_\alpha = 1{,}6092,\ n_D = 1{,}6153,\ n_\beta = 1{,}6333.$$

Удельный вес $d_4^{52} = 1{,}3160$.

Дифенилцианарсин почти нерастворим в воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Во влажном воздухе он, медленно гидролизуясь, выделяет синильную кислоту [5]. Гидролиз дифенилцианарсина протекает, однако, очень быстро и до конца, если на него действовать горячей водой или перегонять с водяным паром.

[1] Steinkopf, Meig, B., *53*, 1013 (1920).
[2] Steinkopf Schwen, B., *54*, 2791 (1921).
[3] Herbst, Kolloidchem. Z. *23*, 313 (1926).
[4] Gryszkiewicz-Trochimovski, Sikorski, Bull. (4), *41*, 1570 (1927).
[5] Mc. Kenzie, Wood, Soc., *117*, 406 (1920).

Особенно сильно ускоряется реакция гидролиза щелочами. Реакция гидролиза дифенилцианарсина протекает с образованием дифениларсиноксида и синильной кислоты. Механизм этой реакции авторы представляют следующей схемой:

1. $(C_6H_5)_2AsCN + H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_2As(CN)(OH)$
2. $(C_6H_5)_2As(CN)(OH) \longrightarrow HCN + (C_6H_5)_2AsOH$
3. $2(C_6H_5)_2AsOH \longrightarrow H_2O + [(C_6H_5)_2As]_2O$

Если подействовать на дифенилцианарсин разбавленной перекисью водорода, прибавить затем немного щелочи и полученную смесь осторожно нагревать, то образуется дифениларсинформамид:

$$2(C_6H_5)_2AsCN + 2H_2O_2 \rightarrow 2(C_6H_5)_2AsCONH_2 + O_2$$

При дальнейшей обработке полученного амида нитритом натрия в разбавленной азотной кислоте образуется дифениларсиномуравьиная кислота [1]:

$$(C_6H_5)_2As - CONH_2 + HNO_2 \rightarrow (C_6H_5)_2As - COOH + N_2 + H_2O$$

Эта кислота может быть получена также путем 12-часового нагревания дифениларсинформамида с разбавленной (1 : 1) серной кислотой.

Если нагревать дифенилцианарсин на водяной бане с концентрированной азотной кислотой или подействовать на него при обычной температуре перекисью водорода или бромной водой, то образуется дифенилмышьяковая кислота [2]:

$$(C_6H_5)_2AsCN + H_2O + O \longrightarrow (C_6H_5)_2As(=O)(OH) + HCN$$

При насыщении раствора дифенилцианарсина в бензоле или четыреххлористом углероде хлором до появления зеленой окраски выделяется твердое, дымящее на воздухе вещество, плавящееся около 115° [3]. Это вещество содержит хлор, но не содержит азота и, повидимому, является дифениларсиноксихлоридом $[(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$. В кипящей воде оно растворяется, а при охлаждении раствора из него выпадает дифенилмышьяковая кислота:

$$[(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O + 3H_2O \longrightarrow 4HCl + 2(C_6H_5)_2As(=O)(OH)$$

Дифениларсиноксихлорид, вероятно, образуется в результате гидролитического отщепления цианогруппы. Кроме оксихлорида, из бен-

[1] Job, Guniot, франц. пат. 521469; C., IV, 870 (1921).
[2] Sturniolo, Bellinzoni, Bull. chim. farm., *58*, 409 (1919).
[3] Mc. Kenzie, Wood, Soc., *117*, 406 (1920).

ольного фильтрата постепенно выделяется кристаллический дифенилцианарсинхлорид $(C_6H_5)_2As(CN)Cl_2$, плавящийся при 130—133°. Это вещество при кипячении с водой в ней растворяется. После охлаждения раствора из него выпадает дифенилмышьяковая кислота:

$$(C_6H_5)_2As(CN)Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow HCN + 2HCl + (C_6H_5)_2As\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Получение. Дифенилцианарсин может быть приготовлен действием сухого цианистого натрия на раствор дифенилхлорарсина в абсолютном спирте. Можно также подействовать на дифенилхлорарсин насыщенным водным раствором цианистого натрия при 60° [1]:

$$(C_6H_5)_2AsCl + NaCN + (C_6H_5)_2AsCN$$

Из других реакций получения дифенилцианарсина, имеющих препаративное значение, можно указать следующие:

1) действие безводной синильной кислоты на дифениларсиноксид [2]:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2As\\ (C_6H_5)_2As\end{matrix}\!\!>O + 2HCN \longrightarrow H_2O + 2(C_6H_5)_2AsCN$$

2) нагревание дифенилхлорарсина со свежеприготовленным цианистым серебром при 150—160° в течение трех часов:

$$(C_6H_5)_2AsCl + AgCN \rightarrow (C_6H_5)_2AsCN + AgCl$$

3) нагревание дифениларсинсульфида с цианистой ртутью при 160—200° или с цианистым серебром при 160°:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2As\\ (C_6H_5)_2As\end{matrix}\!\!>S + Hg(CN)_2 \longrightarrow 2(C_6H_5)_2AsCN + HgS$$

$$[(C_6H_5)_2As]_2S + 2AgCN \rightarrow 2(C_6H_5)_2AsCN + Ag_2S$$

4) действие на дифенилметиларсин бромистым цианом с последующим отщеплением при нагревании от продукта присоединения бромистого метила [3,4]:

$$(C_6H_5)_2AsCH_3 + BrCN \longrightarrow (C_6H_5)_2As\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -Br\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

$$(C_5H_5)_2As\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -Br\\ \diagdown CN\end{matrix} \longrightarrow (C_5H_5)_2AsCN + CH_3Br$$

5) нагревание тетрафенилдиарсина с цианистой ртутью при 250° [2]:

$$(C_6H_5)_2As - As(C_6H_5)_2 + Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + 2(C_6H_5)_2AsCN$$

[1] Norris, J. Ind. Eng. Chem., *11*, 817 (1919).
[2] Morgan, Wining, Soc., *117*, 783 (1920).
[3] Steinkopf, Donat, Jaeger, B., *55*, 2597 (1922).
[4] Steinkopf, Schwen, B., *54*, 2791 (1921).

20. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ГАЛОИДАРСИНОВ

Определение содержания мышьяка производится по одному из следующих методов.

1. Навеску вещества в 0,2—0,3 *г* помещают в колбу Кьельдаля, наливают 8 *см*³ концентрированной серной кислоты и добавляют 1 *г* азотнокислого калия. После этого колбу помещают на асбестовую сетку и нагревают до тех пор, пока раствор не обесцветится. Если обесцвечивание долго не наступает, то раствору дают слегка охладиться и к нему прибавляют еще 0,5—1 *г* азотнокислого калия до исчезновения бурых окислов азота. Затем для удаления азотистой кислоты к раствору прибавляют 1 *г* сернокислого аммония. Прозрачную и бесцветную смесь охлаждают, приливают к ней воду и тщательно переносят в колбу Эрленмейера, промыв несколько раз колбу Кьельдаля небольшим количеством воды и собрав промывные воды в ту же колбу Эрленмейера. Общий объем раствора примерно должен быть около 80 *см*³. Затем к раствору добавляют приблизительно 1 *г* иодистого калия, накрывают колбу Эрленмейера часовым стеклом и кипятят на асбестовой сетке до тех пор, пока не исчезнет окраска иода или раствор, по крайней мере, не примет едва заметную бурую окраску. К этому времени объем раствора должен убавиться приблизительно до 40 *см*³. Для полного удаления следов иода к раствору добавляют несколько капель 0,1 *N* раствора гипосульфита. После этого раствор разбавляют водой до 100 *см*³, нейтрализуют его углекислым натрием в присутствии капли фенолфталеина до появления розовой окраски и обесцвечивают несколькими каплями 2 *N* раствора серной кислоты. Затем добавляют двууглекислого натрия и титруют трехвалентный мышьяк 0,1 *N* раствором иода в присутствии крахмала.

2. По другому методу (Руппа) навеску приблизительно в 0,2—0,3 *г* вещества помещают в колбу Эрленмейера, приливают 5—7 *см*³ концентрированной серной кислоты и слегка нагревают. После этого к полученному раствору маленькими порциями при помешивании примерно в течение получаса прибавляют 1—1,5 *г* порошкообразного $KMnO_4$. По окончании прибавления $KMnO_4$ смесь оставляют стоять в течение 15—20 минут и затем нагревают на кипящей водяной бане 40—60 минут. Смесь охлаждают, прибавляют к ней еще 20 *см*³ воды и 0,5—1 *г* щавелевой кислоты, после чего раствор должен обесцветиться. Раствор затем кипятят на сетке в течение 10—15 минут, прибавляют еще 25—30 *см*³ воды, 2 *г* KJ и оставляют стоять при комнатной температуре 30—40 минут. Выделившийся иод титруют 0,1 *N* раствором гипосульфита натрия.

Процентное содержание мышьяка вычисляют по формуле:

$$\%As = \frac{a \cdot 0{,}003748 \cdot 100}{b},$$

где a — количество строго 0,1 *N* раствора иода или гипосульфита, в *см*³, b — навеска вещества.

Для определения галоида поступают следующим образом.

В колбу Эрленмейера помещают навеску вещества приблизительно в 0,1—0,2 *г* и сюда же приливают раствор 1,5 *г* перекиси натрия в 50 *см*³ смеси равных объемов этилового спирта и воды. Потемневшую смесь кипятят с обратным холодильником до обесцвечивания в течение полутора-двух часов, после чего прибавляют 20 *см*³ 2*N* раствора едкого натра и для удаления спирта и разложения перекиси натрия вновь кипятят в продолжение получаса на асбестовой сетке без обратного холодильника.

Затем раствор подкисляют 30 *см*³ 2*N* раствора HNO_3, к нему приливают 30 *см*³ 0,1 *N* раствора $AgNO_3$ и отфильтровывают осадок галоидного серебра. После промывки осадка водой (проба промывных вод соляной кислотой) фильтрат вместе с промывными водами титруют по Фольгарду 0,1 *N* раствором роданистого аммония в присутствии 1—2 *см*³ раствора железных квасцов. Процентное содержание хлора вычисляют по формуле:

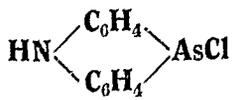
$$\%\,Cl = \frac{(a-c)\cdot 0{,}003545\cdot 100}{b},$$

где *a* — количество строго 0,1 *N* раствора $AgNO_3$ в *см*³, *c* — количество строго 0,1 *N* раствора роданистого аммония в *см*³, *b* — навеска вещества.

Для контроля качества дифенилхлорарсина помимо определения в нем содержания мышьяка и хлора еще определяют количество нелетучего остатка (вакуум-перегонкой определенной навески вещества), свободную кислотность и влагу.

Для количественного определения дифенилхлорарсина в воздухе (например, в ядовитом дыме) поступают таким образом: 50 или 100 *л* воздуха с дымом просасывают через фильтр из стеклянной ваты, затем вату экстрагируют хлороформом и вытяжку после добавления водного раствора 0,5 *г* двууглекислого натрия титруют 0,01 *N* раствором иода из микробюретки. Этот метод не вполне точен и дает преувеличенные результаты.

21. АДАМСИТ (10-ХЛОР-5-10-ДИГИДРОФЕНАРСАЗИН)



Адамсит как боевое химическое вещество появился лишь к концу 1918 года и в сколько-нибудь значительном масштабе не успел еще найти применение во время мировой войны 1914—1918 годов. Название этого вещества происходит от имени американского химика Адамса, получившего и изучавшего его с военно-химической точки зрения в 1918 году [1].

Один из способов приготовления адамсита был запатентован в Германии еще в 1913—1914 годах [2].

По указанию Бэртона и Джибсона [3], в 1918 году вещество было получено и изучалось в Англии В. Баллом, а затем Р. Морганом, независимо от американских исследователей.

Адамсит как высокоплавящееся и высококипящее вещество может иметь применение исключительно в форме ядовито-раздражающего дыма.

По своему токсическому действию адамсит мало отличается от дифенилхлорарсина и дифенилцианарсина; начальный симптом раздражения — чихание; при усилении действия — явления раздражения носоглотки, кашель вплоть до рвоты.

Физические свойства

Адамсит, или дигидрофенарсазинхлорид $HN(C_6H_4)_2AsCl$, представляет собой в чистом состоянии желтые иглы, плавящиеся в темно-желтую жидкость при 195—196°. Для дигидрофенарсазинхлорида описаны три модификации [4]: стабильная с температурой плавления 195° (ромбические кристаллы) и две метастабильных — с температурой плавления 186° (моноклиническая форма) и 182° (триклиническая).

Упругость паров твердого адамсита ничтожно мала, по некоторым данным при 0° она составляет 5×10^{-16} *мм* ртутного столба, а при 100° равна 2×10^{-6} *мм*.

При атмосферном давлении вещество кипит около 408 — 410° с некоторым разложением.

Удельный вес кристаллов $d^{20°} = 1{,}648$; удельная теплоемкость — 0,268.

Несколько загрязненные препараты дигидрофенарсазинхлорида окрашены в зеленый цвет [5], что объясняется присутствием небольших количеств окрашенных в синий цвет продуктов окисления и конденсации дифениламина.

Адамсит нерастворим в воде, мало растворим на холоду в бензоле, толуоле, ксилоле, в четыреххлористом углероде и в уксусной кислоте. Лучше растворяется в них при температуре кипения. Довольно хорошо растворим, даже на холоду, в ацетоне.

С некоторыми растворителями адамсит дает кристаллизационные соединения [6]. При перекристаллизации адамсита из уксусной кислоты

---

[1] Амер. пат. 1557384.

[2] Герм. пат. 281049; ср. Fridländer Fortschritte d. Teer Farb. Fabr., XII, 843 (1914).

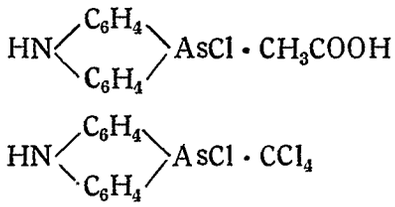
[3] Burton, Gibson, Soc., 450 (1926).

[4] Fischer, Mikrochemie, *12*, 257 (1932).

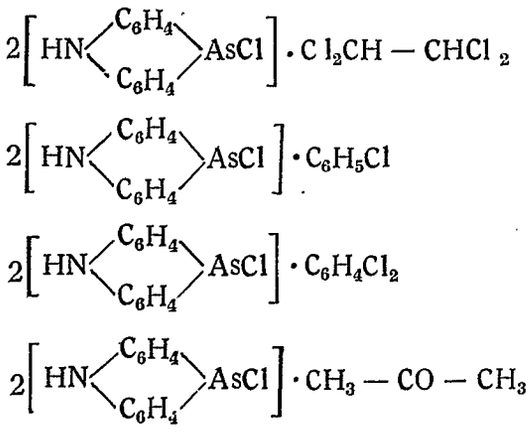
[5] Gibson, Hickons, Johnson, Jones, Soc., 1662 (1930).

[6] Gibson, Johnson, Vining, Rec. de trav. chim. de Pays-Bas, *49*; 1006 (1930).

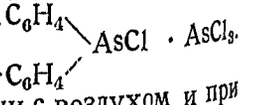
четыреххлористого углерода образуются кристаллы следующего состава:



При перекристаллизации из тетрахлорэтана, хлорбензола, ортодихлорбензола и ацетона состав кристаллов следующий:



На воздухе при обычной температуре растворитель из этих кристаллов улетучивается медленно; при нагревании до 110° этот процесс протекает очень быстро с образованием чистого адамсита.

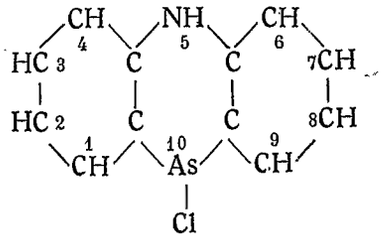
Адамсит легко растворим в треххлористом мышьяке с образованием темнозеленого раствора. Если горячий концентрированный раствор адамсита в треххлористом мышьяке охладить, из него выпадают яркокрасные пластинки соединения состава  . Это вещество распадается при соприкосновении с воздухом и при промывании растворителем.

С концентрированной серной кислотой адамсит, как и все производные фенарсазина, содержащие трехвалентный мышьяк, дает интенсивно окрашенные вишнево-красные галохромные растворы. При разбавлении водой окраска исчезает.

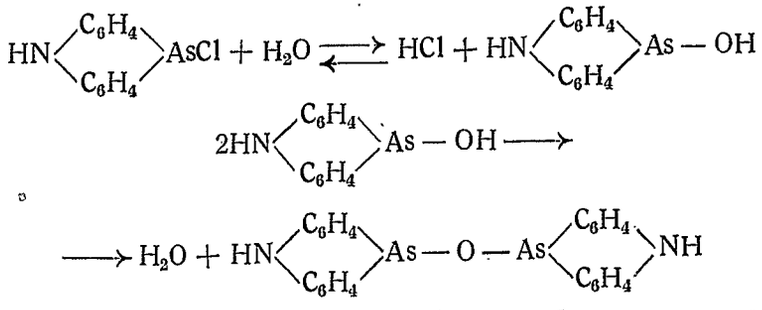
Химические свойства

Дигидрофенарсазинхлорид можно в известной мере рассматривать (см. ниже о строении его) как вторичный галоидарсин, обладающий, однако, той особенностью, что атом мышьяка у него находится

в углеродисто-азотном цикле, в свою очередь расположенном между двумя шестичленными ароматическими циклами [1]:



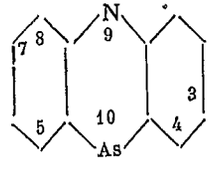
Гидролиз водой и щелочами. Водой и водными растворами щелочей адамсит почти не гидролизуется. Гидролиз легко осуществляется действием водных щелочей, аммиака и даже воды, если адамсит предварительно растворить в смешивающемся с водой растворителе, например, ацетоне. Гидролиз протекает с образованием дигидрофенарсазиноксида по схеме:



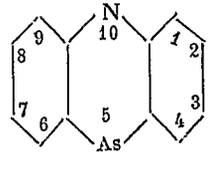
Если раствор адамсита в ацетоне разбавить небольшим количеством воды, то из него сначала выпадает оранжевый осадок, содержащий переменные количества галоида. При дальнейшем разбавлении водой или при кипячении, а также при добавлении избытка щелочи осадок обесцвечивается, превращаясь в бесцветный порошок окиси дигидрофенарсазина. Дигидрофенарсазиноксид представляет собой микрокристаллический порошок с температурой плавления около 350°. Он совершенно нерастворим в воде и водных щелочах и плохо растворим в большинстве органических растворителей. Дигидрофенарсазиноксид может быть перекристаллизован из горячего пиридина или нитробензола в виде мелких бесцветных листочков.

[1] В литературе принята следующая нумерация заместителей:

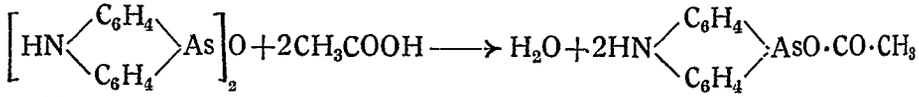
в немецкой и американской



в английской

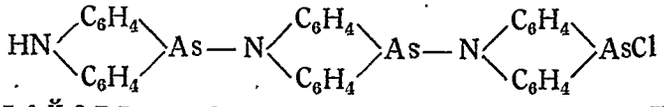


При обработке достаточно концентрированной соляной кислотой окись обратно превращается в хлорид. При обработке окиси горячей ледяной уксусной кислотой образуется дигидрофенарсазинацетат, выпадающий при охлаждении в виде почти бесцветных, чуть окрашенных в зеленый цвет листочков с температурой плавления 223—224° [1]:

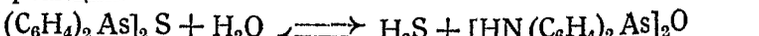


Действие аммиака и аминов. При действии сухого аммиака на растворы адамсита в безводных растворителях выпадает бесцветный порошок, плавящийся с разложением около 300°, состава, отвечающего формуле три-(дигидрофенарсазин)-амина $[HN(C_6H_4)_2As]_3N$, легко гидролизуемый водой с образованием окиси [2].

Третичные амины (пиридин, хинолин, диметиланилин) дают, отщепляя от хлорида хлористый водород, оранжевое вещество (кристаллизующееся из пиридина, температура плавления 260—263°), которому Виланд и Рейнгеймер придают формулу три-(дигидрофенарсазин)-хлорида:

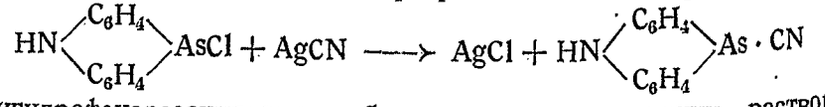


При действии сероводорода на окись дигидрофенарсазина в метиловом спирте или на готовый метиловый эфир образуется дигидрофенарсазинсульфид, кристаллизующийся из хлороформа или смеси ацетона с бензолом в виде тонких желтоватых иголочек, иногда листочков, с температурой плавления 262°; водой гидролизуется по реакции:

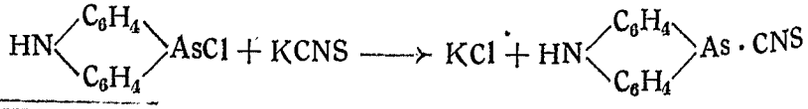


Обменным разложением из дигидрофенарсазинхлорида получены: дигидрофенарсазинцианид $HN(C_6H_4)_2As \cdot CN$ с температурой плавления 227—228° и роданид $HN(C_6H_4)_2As \cdot SCN$ (дифенарсин) — желтые иглы с температурой плавления 229—230° или рубиново-красные многогранники с температурой плавления 229,5—230,5° [3].

Дигидрофенарсазинцианид получается взаимодействием дигидрофенарсазинхлорида с цианистым серебром в бензольном растворе:

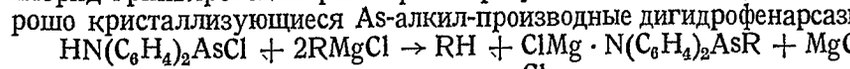


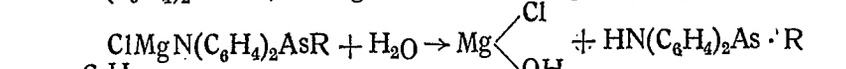
Дигидрофенарсазинроданид образуется при нагревании раствора дигидрофенарсазинхлорида в ацетоне с водным раствором роданистого калия:

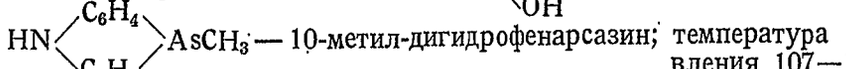


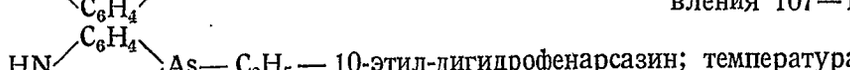
[1] Wieland, Reinheimer, A., *423*, 1—38, 14 (1921).
[2] Wieland, Reinheimer, A., *423*, 1—38 (1921).
[3] Gibson, Johnson, Vining, Rec. trav. chim., *49*, 1006 (1930).

Реакция с комплексом Гриньяра. При действии на фенарсазинхлорид гриньяровских растворов образуются бесцветные, обычно хорошо кристаллизующиеся As-алкил-производные дигидрофенарсазина[1]:

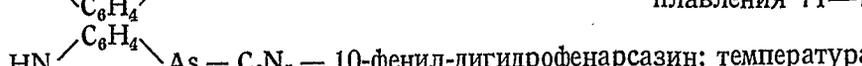






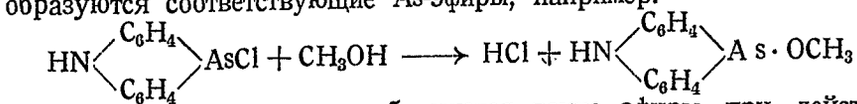


При действии избытка сухих галоидоводородов при нагревании, иногда даже слабом, сам дигидрофенарсазинхлорид и только что описанные производные дигидрофенарсазина распадаются с отщеплением соответствующей соли дифениламина по схемам:



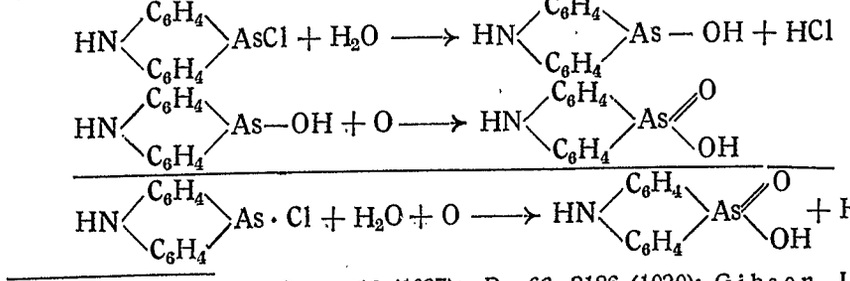
На последней реакции основан лабораторный метод получения некоторых труднодоступных первичных галоидарсинов.

При кипячении дигидрофенарсазинхлорида со спиртами образуются соответствующие As-эфиры, например:



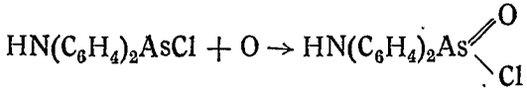
Легче и количественно образуются такие эфиры при действии на хлорид растворов алкоголятов в соответствующих спиртах или же при кипячении со спиртами окиси дигидрофенарсазина. Метиловый эфир $HN(C_6H_4)_2As \cdot OCH_3$ — бесцветные мягкие иглы с температурой плавления 193—194°; водой омыляется в окись[2].

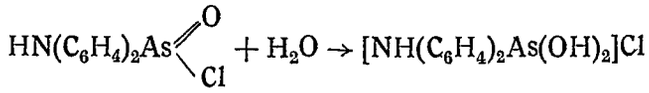
Реакция с окислителями. Действие окислителей на адамсит направляется в сторону превращения трехвалентного атома мышьяка в пятивалентный; при этом образуется дигидрофенарсазиновая кислота по схеме:



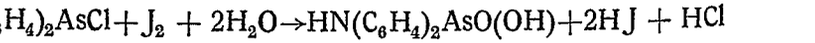
[1] Aeschliman, Soc., *413* (1927); B., *62*, 2186 (1929); Gibson, Johnson, Soc., 2518 (1931).
[2] H. Wieland, Reinheimer, A., *423*, 1—38 (1921).

Как окислители могут быть применены перекись водорода в уксуснокислых растворах, щелочной раствор перманганата и т. д. Кислород воздуха в присутствии влаги, особенно при наличии следов перекисных соединений в растворителе, также может приводить к образованию фенарсазиновой кислоты. Так, например, при пропускании воздуха в растворы адамсита в тетралине образуется хлоргидрат фенарсазиновой кислоты:



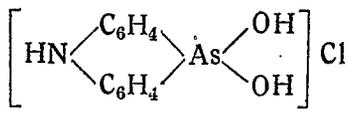


Промежуточный продукт — хлорангидрид фенарсазиновой кислоты — неизвестен. Иод в присутствии воды окисляет дигидрофенарсазинхлорид также в фенарсазиновую кислоту:



Растворы хлорамина Т также окисляют адамсит.

Фенарсазиновая кислота представляет собой бесцветные, окрашивающиеся на свету в розовый, а затем в фиолетовый цвет, иголочки с температурой плавления 352°. Вещество это мало растворимо в воде, плохо растворяется в большинстве органических растворителей, кристаллизуется из горячей уксусной кислоты; растворяется в водных щелочах и в аммиаке, давая соответствующие однометаллические соли. Фенарсазиновая кислота растворяется в концентрированной серной кислоте, давая бесцветные растворы. При обработке хлористым водородом раствора фенарсазиновой кислоты в уксусной кислоте образуются бесцветные плоские иголочки ее хлоргидрата с температурой плавления 205 (208°). Строение его, вероятно, лучше всего выражается формулой [1]:



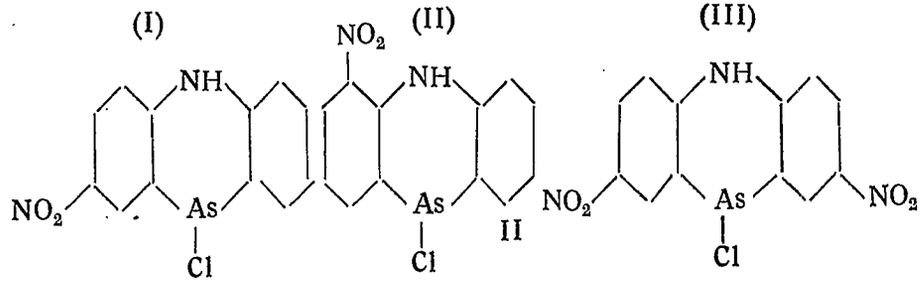
Действие азотной кислоты на фенарсазинхлорид и его производные [2]. В то время как на вторичные ароматические арсины азотная кислота действует лишь окисляюще, адамсит и его производные азотной кислотой, даже умеренной концентрации, не только окисляются до так называемой фенарсазиновой кислоты, но образующаяся фенарсазиновая кислота легко подвергается нитрованию.

Очень осторожным действием дымящей азотной кислоты на растворы дигидрофенарсазинхлорида в ледяной уксусной кислоте удается

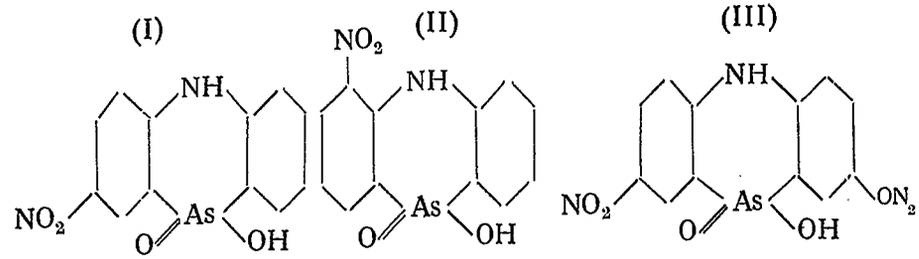
[1] Burton, Gibson, Soc., *125*, 2275 (1924); Kappelmeier, Rec. de trav., chim. *49*, 62 (1930).

[2] Wieland, Reinheimer, A., *423*, 1—38 (1921).

удержать мышьяк в трехвалентном состоянии и получить смесь мононитро- и динитродигидрофенарсазинхлоридов такого строения:

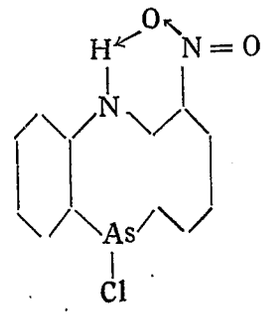


При действии на эти хлориды перекиси водорода из них образуются соответствующие нитрофенарсазиновые кислоты:

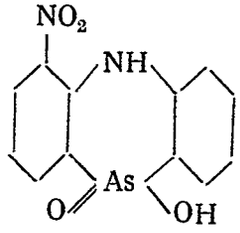


6-нитрофенарсазиновая (формула I) и 3-6-динитрофенарсазиновая кислоты (формула III) представляют собой желтые кристаллические вещества; 8-нитрофенарсазиновая кислота (формула II) — темнокрасные кристаллы.

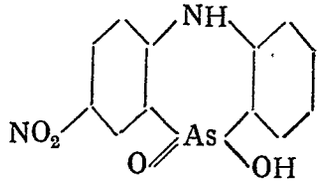
Углубление окраски Джибсон объясняет образованием дополнительного «клещевидного» (chelate) кольца типа



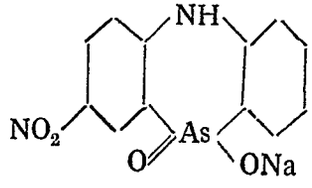
Если окисление дигидрофенарсазинхлорида азотной кислотой вести без предосторожностей, а также если действовать азотной кислотой на фенарсазиновую кислоту, то сразу образуются нитрофенарсазиновые кислоты. При нитровании фенарсазиновой кислоты азотной кислотой преимущественно образуется ортонитропроизводное:



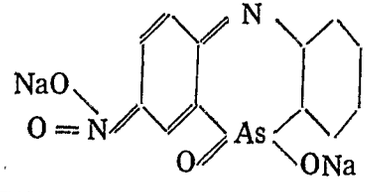
При действии же азотной кислоты на адамсит преобладает образование парапроизводного:



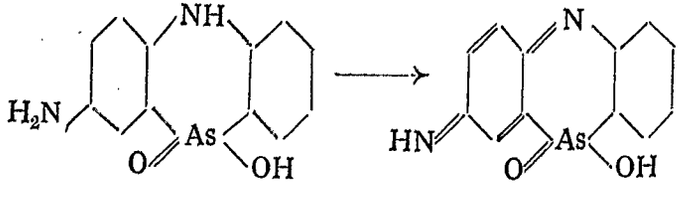
Эта паранитрофенарсазиновая кислота (6-нитрокислота) образует со щелочами два ряда солей: одноме таллические, окрашенные в желтый цвет, и двуметаллические, дающие вишнево-красные растворы. По мнению Виланда, желтые соли представляют собой обычные арсинаты:



Глубоко окрашенные двуметаллические соли обладают хиноидной структурой и являются одновременно и арсинатами и солями aci-формы нитросоединения:

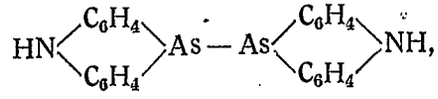


Обработкой гидратом закиси железа нитроарсазиновые кислоты удается восстановить до бесцветных аминокислот, не затрагивая при этом пятивалентного мышьяка. Окислением затем водного раствора парааминофенарсазиновой кислоты аммиачным раствором окиси серебра Виланду удалось получить интенсивно окрашенный хинон-диимин фенарсазинового ряда:



Реакция с галоидами. При действии галоидов не удается выделить соответствующих арсинтригалогенидов (ср. действие галоидов на вторичные ароматические арсины). При действии, например, брома в уксуснокислом растворе бром обесцвечивается, но адамсит при этом расщепляется до дифениламина, который, подвергаясь бромированию, в качестве главного продукта реакции дает только 2-2′-4-4′-тетрабромдифениламин (температура плавления 186°). Повидимому, аналогично действует и хлор [1].

Восстановление дигидрофенарсазинхлорида в спиртово-ацетоновом растворе смесью спирта и фосфорноватистой (гипофосфорной) кислоты приводит к образованию какодильного производного фенарсазинового ряда 10-10′-бис-дигидрофенарсазину [2]:

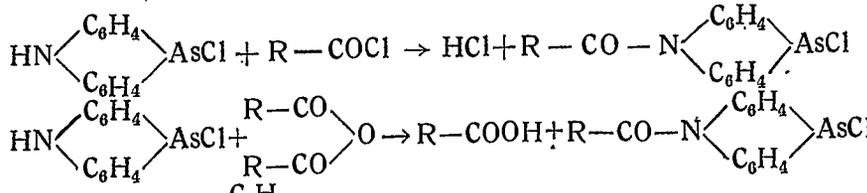


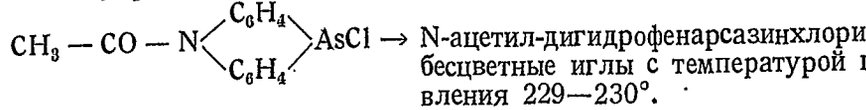
выделяющемуся в виде оранжево-желтых игл с температурой плавления 304—305° (с разложением), легко окисляющихся на воздухе в бесцветную фенарсазиновую кислоту.

Фосфористая кислота при 120—180° разрушает адамсит:

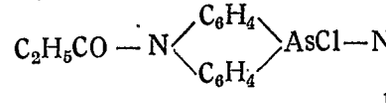
$$2HN(C_6H_4)_2AsCl + 3H_3PO_3 \rightarrow 2NH(C_6H_5)_2 \cdot HCl + 2As + 3HPO_3$$

Реакция с хлорангидридами и ангидридами кислот [3]. При кипячении растворов дигидрофенарсазинхлорида в сухом бензоле или ксилоле с хлорангидридами кислот происходит замещение водорода аминогруппы по схеме:

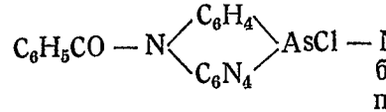




N-ацетил-дигидрофенарсазинхлорид — бесцветные иглы с температурой плавления 229—230°.



N-пропионил-дигидрофенарсазинхлорид — бесцветные пластинки с температурой плавления 135—136°.

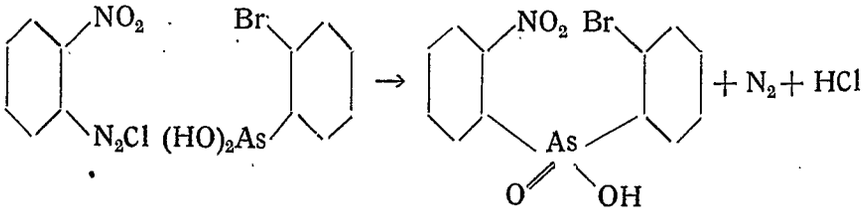


N-бензоил-дигидрофенарсазинхлорид — бесцветные кристаллы с температурой плавления 180—181°.

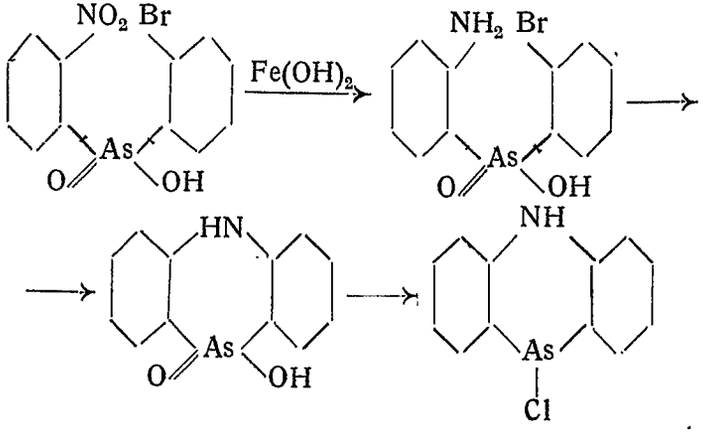
[1] Elson, Gibson, Johnson, Soc., 1080 (1929).
[2] Burton, Gibson, Soc., *127*, 2241 (1926).
[3] Burton, Gibson, Soc., *125*, 2275 (1924).

Строение дигидрофенарсазинхлорида (адамсита)

Строение адамсита как продукта ортоконденсации двух ароматических ядер дифениламина при посредстве атома мышьяка было доказано Бэртоном и Джибсоном. Эти авторы[1], проведя азосочетание диазотированного *о*-нитроанилина с щелочным раствором *о*-бромфениларсиноксида, получили *о*-нитро-*о'*-бромдифениларсиновую кислоту:



Восстановлением нитрогруппы, не затрагивая пятивалентного мышьяка, гидратом закиси железа они получили соответствующую 2-амино-2-бромдифениларсиновую кислоту. Проведя затем с этой кислотой интрамолекулярную конденсацию (нагревание с поташом в присутствии медной бронзы по Ульману),они превратили ее в фенарсазиновую кислоту. Последующим восстановлением сернистым газом в присутствии соляной кислоты был получен дигидрофенарсазинхлорид:

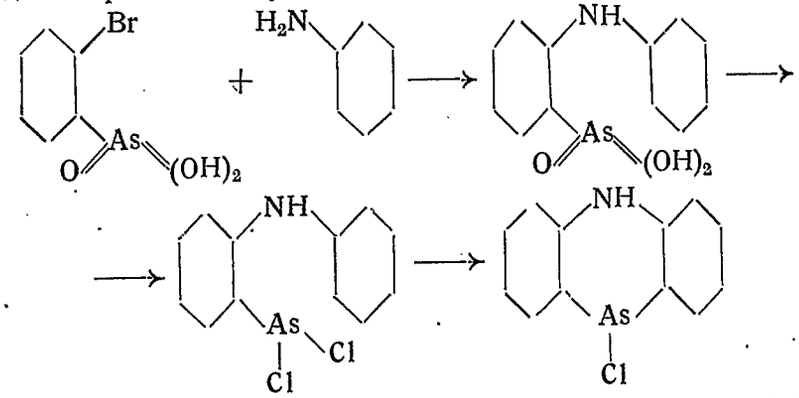


В этом случае, следовательно, сначала бензольные ядра связывались мышьяковым мостиком, а затем в ортоположениях к атому мышьяка создавалась вторая связь между обоими бензольными ядрами через азот.

Эти же авторы показали, что можно при синтезе адамсита итти и обратным путем: сначала создать мостик через азот и лишь затем в получившемся производном дифениламина замкнуть вторую связь между бензольными ядрами через атом мышьяка. Схема этого

[1] Burton, Gibson, Soc., 450 (1926); *247*, 2499 (1927).

синтеза из ортобромфенилмышьяковой кислоты и анилина может быть кратко изображена следующим образом:

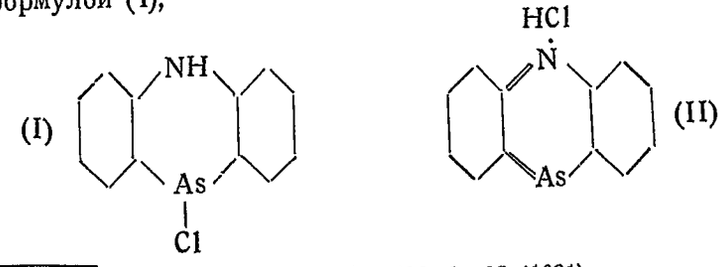


Следовательно, строение адамсита как гетероциклического соединения является совершенно несомненным. Однако вопрос о строении адамсита этим не исчерпывается. Дело в том, что адамсит обладает целым рядом особенностей, отличающих его от вторичных ароматических галоидарсинов. Важнейшими из таких особенностей,обусловленных, без сомнения, более сложным строением адамсита, являются следующие:

1. Интенсивная собственная окраска дигидрофенарсазинхлорида, бромида, иодида и роданида в отличие от бесцветности соответствующих ароматических арсинов; отсутствие окраски у оксида и алкильных эфиров фенарсазиновой кислоты.
2. Малая растворимость дигидрофенарсазингалогенидов в органических растворителях.
3. Способность давать продукты неполного гидролиза, обладающие более глубокой окраской по сравнению с хлоридом.
4. Способность всех неокисленных производных давать с концентрированной серной кислотой одинаковую вишнево-красную галохромную окраску.

Совершенно очевидно, что теоретическое объяснение строения адамсита позволило бы лучше разобраться в причинах этих особенностей. Необходимо указать, что этот вопрос, несмотря на довольно многочисленные исследования, остается и до сих пор не вполне ясным.

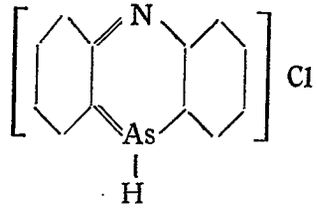
Виланд и Рейнгеймер[1] предложили для адамсита строение, выраженное формулой (I),



[1] Wieland, Reinheimer, A., *423*, 1—38 (1921).

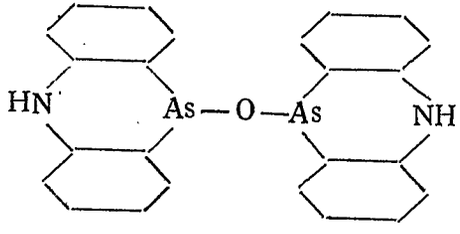
Они указывали, что хиноидная структура, отражающая вместе с тем и солеобразный характер вещества, лучше могла бы быть передана формулой (II), но тогда последняя формула не передавала бы тех аналогий, которые адамсит проявляет достаточно отчетливо с вторичными ароматическими арсинами.

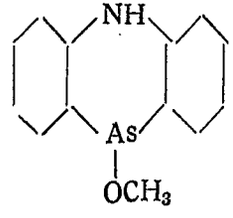
В 1930 году Каппельмейер [1] в обширной работе, посвященной сравнительному изучению свойств вторичных ароматических мышьяковых кислот и производных фенарсазина, предложил для адамсита следующую ортохиноидную солеобразную формулу:

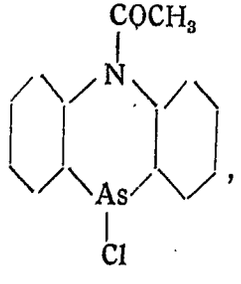


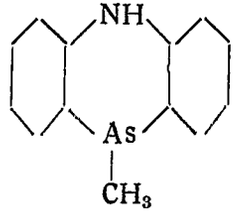
По Каппельмейеру аналогично должны быть построены и все окрашенные производные фенарсазина.

Бесцветным же производным — оксиду, алкильным эфирам, N-ацетильным производным, As-алкильным и As-арсильным производным — должна, по его мнению, соответствовать структура, выражаемая следующими формулами:





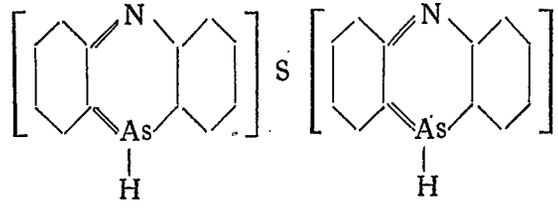




Труднее представить себе, как должен быть с этой точки зрения изображен окрашенный сульфид. Правда, способность сульфида при нагревании легко отщеплять сероводород, давая при этом фенарсазин, заставляет думать, что сульфид дигидрофенарсазина в данном случае

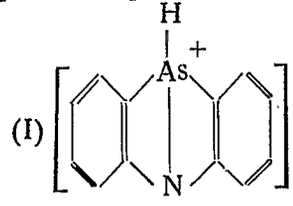
[1] Kappelmeier, Rec. trav. chim., *49*, 57 (1930).

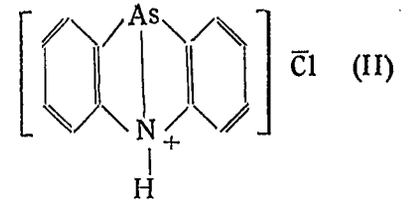
не является аналогом окиси дигидрофенарсазина и должен также изображаться ортохиноидной формулой:

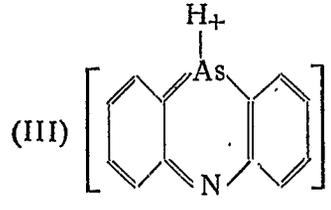


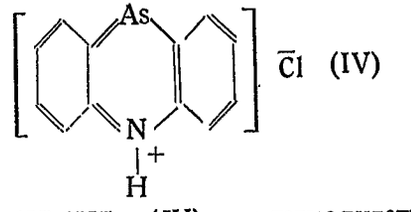
Несмотря на то, что из многих доводов Каппельмейера некоторые оказались неправильными или противоречивыми, все же можно считать, что его формула хорошо отмечает своеобразие дигидрофенарсазинхлорида.

Джибсон, Джонсон и Вининг [1] в том же 1930 году предложили как дискуссионные следующие четыре формулы для строения дигидрофенарсазинхлорида:







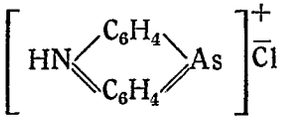


Каждая пара таких структур: (I) и (II) (III) и (IV), как легко видеть, содержит с этой точки зрения сложные катионы, относящиеся друг к другу как таутомеры. Формулы (III) и (IV) в сущности представляют собой ту же формулу Каппельмейера, с той лишь разницей, что они указывают положение положительного заряда катиона. Вместе с тем они предполагают возможность таутомерии у дигидрофенарсазинхлорида. Сами авторы, однако, предпочитают формулы (I) и (II) — с парасвязью между азотом и мышьяком, так как «водороду (вернее, протону) легче перемещаться, если азот и мышьяк находятся в непосредственной связи».

Однако вопрос о том, может ли хлорид реагировать в таутомерной форме, как справедливо замечает Каппельмейер, остается пока открытым.

[1] Gibson, Johnson, Vining, Rec. trav. chim., *49*, 1006 (1930).

Поэтому в настоящее время следует признать, что лучше всего объясняет свойства дигидрофенарсазинхлорида приведенная нами выше формула Каппельмейера ортохиноидного солеобразного хлорида:

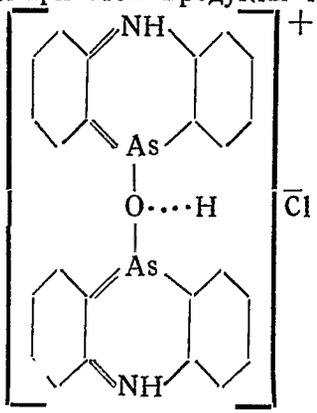


Действительно, она более или менее удовлетворительно объясняет:

1) интенсивную собственную окраску этого вещества и отсутствие таковой у окиси, алкильных эфиров и у фенарсазиновой кислоты;

2) малую растворимость этого полярного вещества в неполярных органических растворителях;

3) способность более глубоко окрашивать продукты неполного гидролиза хлорида, образуя при этом продукты такого, например, типа:



4) наконец, эта формула объясняет образование одинаково окрашенных в вишнево-красный цвет растворов всеми дигидрофенарсазиновыми производными с трехвалентным атомом мышьяка при действии на них концентрированной серной кислоты. Во всех случаях происходит вытеснение анионом серной кислоты анионов более слабой или более летучей кислоты, приводящее к образованию ионов дигидрофенарсазинсульфата:

$$2NH(C_6H_4)_2AsCl + H_2SO_4 \rightarrow [NH(C_6H_4)_2As]_2^{\cdot\cdot}\ SO_4'' + 2HCl$$

Или же, например, в случае метилового эфира дигидрофенарсазина серная кислота сначала отщепляет элементы метилового спирта, образуя фенарсазин, а последний затем реагирует с серной кислотой, давая тот же сульфат:

$$NH(C_6H_4)_2As \cdot OCH_3 \rightarrow N(C_6H_4)_2As + CH_3OH$$
$$2N(C_6H_4)_2As + H_2SO_4 \rightarrow [NH(C_6H_4)_2As]_2^{\cdot\cdot}SO_4''$$

Углубление цветности таких растворов по сравнению с цветностью неионоидного фенарсазина вполне согласуется с современными теориями цветности органических соединений.

22. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АДАМСИТА

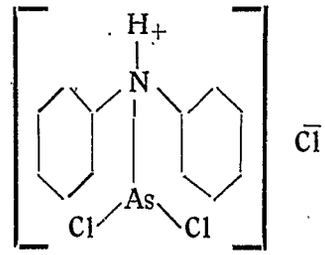
Получение адамсита основано на реакции между треххлористым мышьяком и дифениламином. Этот метод стал известен из работы

Виланда и Рейнгеймера и потому часто называется методом Виланда [1]. Дигидрофенарсазинхлорид, как известно, расщепляется хлористым водородом обратно на дифениламин и треххлористый мышьяк. Поэтому реакцию получения адамсита можно рассматривать как обратимый процесс:

$$(C_6H_5)_2NH + AsCl_3 \rightleftarrows NH(C_6H_4)_2AsCl + 2HCl$$

Бэртон и Джибсон [2] предложили проводить реакцию в присутствии инертных высококипящих растворителей, например, ортодихлорбензола, однако для технических целей этот прием не представляет никаких преимуществ.

Повидимому, промежуточным продуктом при этом методе является образующийся первоначально продукт присоединения одной молекулы $AsCl_3$ к дифениламину, которому Джибсон приписывает строение[3]:



Интересно отметить, что взаимодействие дифениламина с первичными дигалоидарсинами, которое должно было привести к образованию алкилдигидрофенарсазинов, не идет в ожидаемом направлении. При этом образуется только дигидрофенарсазинхлорид:

$$HN(C_6H_5)_2 + R — AsCl_2 \rightarrow HCl + RH + HN(C_6H_4)_2AsCl$$

По методу, совершенно аналогичному методу Виланда, в середине 1918 года было начато изготовление адамсита в Англии и Франции.

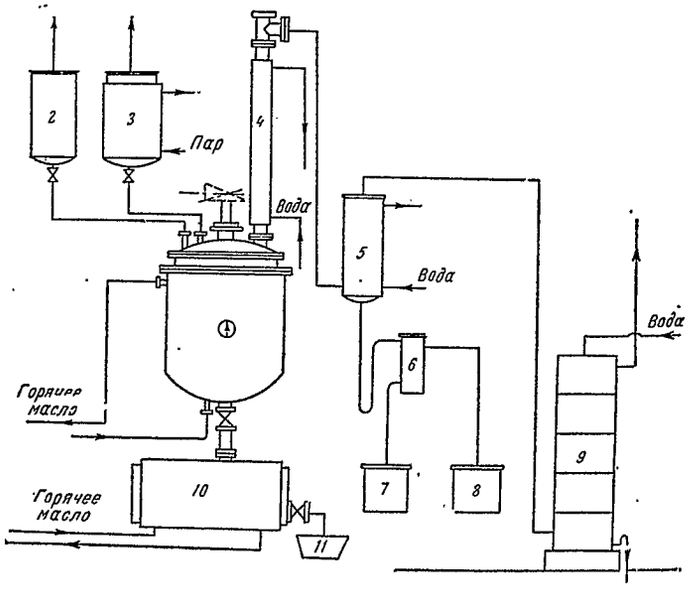
Приводим здесь описание процесса получения по этому методу, насколько это можно воспроизвести по опубликованным данным (см. фиг. 61).

В реактор *1* (чугунная отливка), обогреваемый или непосредственно топочными газами или посредством циркулирующего в его наружной рубашке горячего масла, загружались из специальных мерников *2* и *3* треххлористый мышьяк и расплавленный (температура плавления 54°) дифениламин. Реактор, кроме отверстий для ввода исходных продуктов, имел на крышке широкий штуцер для вертикального холодильника *4*. Возгоняющийся дифениламин растворяется в треххлористом мышьяке, но с выделяющимся из реактора HCl-газом в более холодных частях может дать твердые корки хлоргидрата дифениламина; повидимому, для этого на реактор и ставился широкий вертикальный обратный холодильник.

[1] Wieland, Reinheimer, A., *423*, 1—38 (1921).
[2] Burton, Gibson, Soc., *127*, 453 (1926).
[3] Gibson, Johnson, Vining, Rec. trav. chim., *49*, 1006 (1930).

При обогреве маслом можно было обходиться без мешалки, при огневом обогреве реактор снабжался мешалкой.

Очевидно, вначале, пока в реакторе находилось еще много не прореагировавшего $AsCl_3$, температура должна была быть около температуры кипения этого компонента, т. е. около 130°; под конец ее повышали до 190—200°. Длительность процесса доходила до 20 часов. Получившийся в реакторе расплавленный адамсит выгружался через нижний обогреваемый штуцер, снабженный специальным краном, в



Фиг. 61. Схема производства адамсита.

1 — реактор, *2* — мерник для $AsCl_3$, *3* — мерник для дифениламина, *4*—обратный холодильник, *5*—холодильник, *6*—сепаратор, *7*—сборник для $AsCl_3$, *8*—сборник для соляной кислоты, *9*—поглотительная колонна для HCl-газа, *10*—сборник для расплавленного адамсита, *11*—форма для разливки адамсита.

цилиндрический, также обогреваемый, сборник *10*. Из этого сборника уже и производилась разливка продукта в специальные чугунные формы *11*, где он застывал в виде брусков по 50 *кг*, или же в железные противни, из которых его после застывания выкалывали в виде кусков.

Кусковой продукт, повидимому, приходилось затем дробить на герметически закрывающихся мельницах.

На одну тонну продукта расходовалось 642 *кг* дифениламина и 730 *кг* треххлористого мышьяка.

Повидимому, чтобы избежать неприятной в производстве операции дробления кускового продукта, предложено выпускать расплавленный продукт в воду, при энергичном размешивании ее воздухом. Такую гранулированную массу предложено затем промывать 3 раза водой, употребляя ее в 30-кратном количестве. Несомненно,

при этом значительная часть продукта гидролизуется, давая окись дигидрофенарсазина.

Другой метод получения адамсита основан на свойстве хлоргидрата дифениламина вступать во взаимодействие с мышьяковистым ангидридом [1]. Этот метод предложен Контарди и выражается следующим уравнением:

$$2(C_6H_5)_2NH \cdot HCl + As_2O_3 \rightarrow 3H_2O + 2HN(C_6H_4)_2AsCl$$

Расплавленный дифениламин при этом способе обрабатывался соляной кислотой (1,18) в освинцованных или эмалированных сосудах. Образовавшийся хлоргидрат (труднорастворимый) отделялся от раствора и осторожно (50—60°) высушивался. Затем сухой хлоргидрат дифениламина смешивался с белым мышьяком и смесь подвергалась нагреванию в чугунных реакторах с мешалками, с широкими отводными трубами. Главная реакция проходила при 140—150°, под конец температуру поднимали до 200°. Процесс плавки длился в течение 6 часов, после чего горячий расплавленный продукт выпускался из реактора.

Утверждение, что по этому методу получался 95%-ный продукт, повидимому, неверно. Образующаяся вода должна частично гидролизовать адамсит, давая окись дигидрофенарсазина.

Несколько улучшить этот способ получения адамсита должен метод, значительно позже описанный одним американским патентом [2], согласно которому через смесь дифениламина и As_2O_3 пропускают HCl-газ; это должно заставить гидролиз итти в обратном направлении и улучшить качество продукта.

Чтобы избежать необходимости применять в качестве исходного материала дифениламин, Шмидт [3] предложил при получении адамсита исходить из анилина:

$$3C_6H_5NH_2 + AsCl_3 \rightarrow NH_4Cl + C_6H_5NH_2 \cdot HCl + HN(C_6H_4)_2AsCl$$

Реакция эта, однако, требует длительного нагревания и приводит к получению сложной смеси, из которой надо выделять хлористый аммоний и регенерировать остающийся в виде хлоргидрата анилин.

Анализ адамсита на содержание в нем мышьяка и хлора может производиться совершенно аналогично анализу ароматических галоидарсинов.

Дифениламин

Одним из исходных продуктов для получения адамсита является дифениламин.

Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$ представляет собой бесцветные моноклинические, жирные наощупь листочки со своеобразным ароматическим запахом, плавящиеся при 54°.

---

[1] Contardi, Giorn. Chim. applicata, *1'*, 11, 100 (1920).
[2] Амер. пат. 1557384 (1925).
[3] Schmidt, Am. Soc., *43*, 2449 (1921).

Дифениламин кипит при 302°; как вторичный ароматический амин, он является очень слабым основанием. Дает легко гидролизующийся и сравнительно легко диссоциирующий при повышении температуры, труднорастворимый в воде хлоргидрат. Дифениламин получается при нагревании анилина с солянокислым анилином в автоклаве при 220—230° в течение 20 часов [1]:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl \rightarrow NH_4Cl + (C_6H_5)_2NH$$

По окончании нагревания из реакционной массы извлекают NH_4Cl и не прореагировавший анилин нагреванием с очень разбавленной соляной кислотой и затем отделяют по охлаждении затвердевающий сырой дифениламин. Для окончательной очистки продукт перегоняют в вакууме.

Кроме такого автоклавного метода, в последнее время был предложен ряд безавтоклавных методов проведения конденсации анилина с его солянокислой солью в присутствии хлоридов тяжелых металлов.

23. АНАЛОГИ ДИГИДРОФЕНАРСАЗИНХЛОРИДА

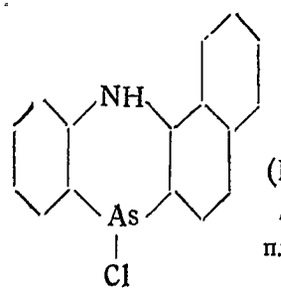
Кроме дигидрофенарсазинхлорида известны:

дигидрофенарсазинбромид $HN(C_6H_4)_2AsBr$ — желтые кристаллы с температурой плавления 210°;

дигидрофенарсазиниодид [1] $HN(C_6H_4)_2AsJ$—красные кристаллы с температурой плавления 224°;

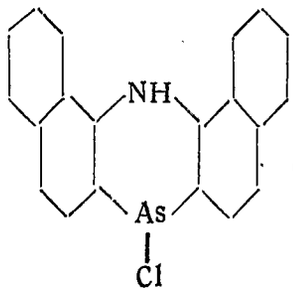
дигидрофенарсазинфторид [2] $HN(C_6H_4)_2AsF$ — известен в виде молекулярного соединения с уксусной кислотой желтого цвета, разлагающегося при 285—287°.

Известно также много аналогов дигидрофенарсазинхлорида, содержащих различные заместители в бензольных циклах. Из них следует упомянуть о 1-2-бензо- (I) и 1-2-7-8-дибензо (II) - дигидрофенарсазинхлоридах, получающихся из фенил-α-нафтиламина и α-α'-динафтиламина:



(I)

Температура плавления 219° [3]



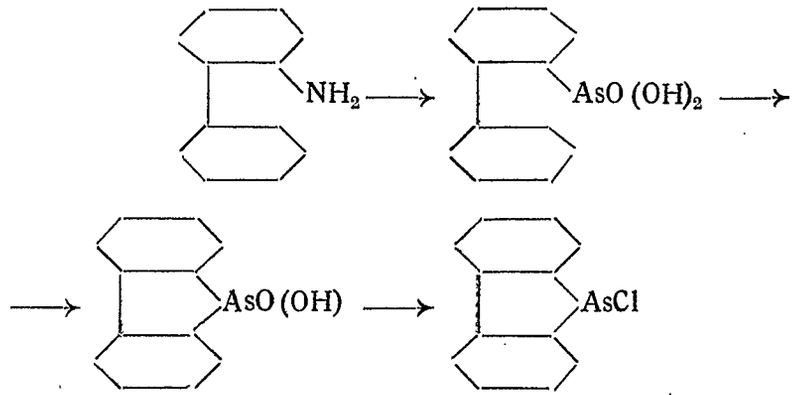
(II)

Температура плавления 255° [4]

[1] Burton, Gibson, Soc., *127*, 459 (1926).
[2] Gibson, Johnson, Vining, Rec. trav. chim., *49*, 1026 (1930).
[3] Lewis, Hamilton, Am. Soc., *43*, 2218 (1920).
[4] Герм. пат. 281049.

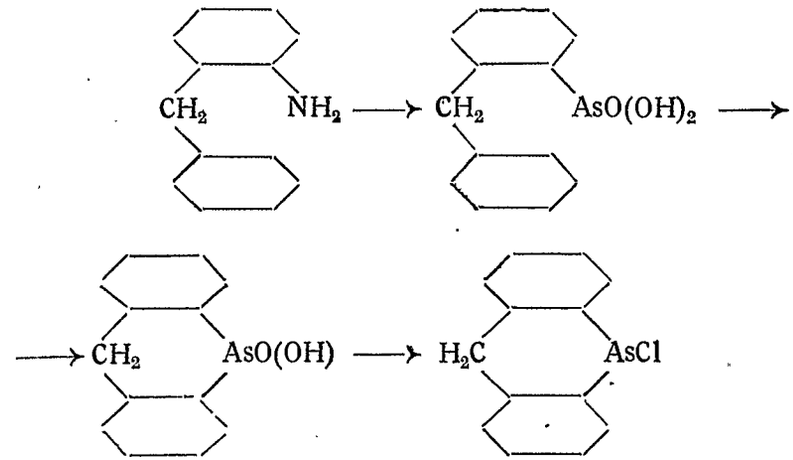
В химической литературе описан также целый ряд гетероциклических многоядерных соединений, содержащих мышьяк в составе мезоцикла.

Комбинацией арсенопиррольного цикла с двумя бензольными является описанный Билльротом дифениленарсинхлорид $(C_6H_4)_2AsCl$— бесцветные кристаллы с температурой плавления 160°, перегоняющиеся при 230° при 25 *мм*. Путь его получения может быть изображен следующей схемой:



Температура плавления 290°.

Аналог акридина (точнее, акридана) $CH_2(C_6H_4)_2AsCl$ — желтые кристаллы с температурой плавления 114—115°, обладающие и раздражающим, и кожным действием,—был получен с небольшим выходом Гэмпом и Штольценбергом [1] по следующей схеме:

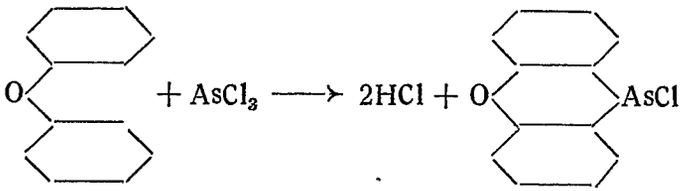


Температура плавления 161—162°.

Температура плавления 230—235°.

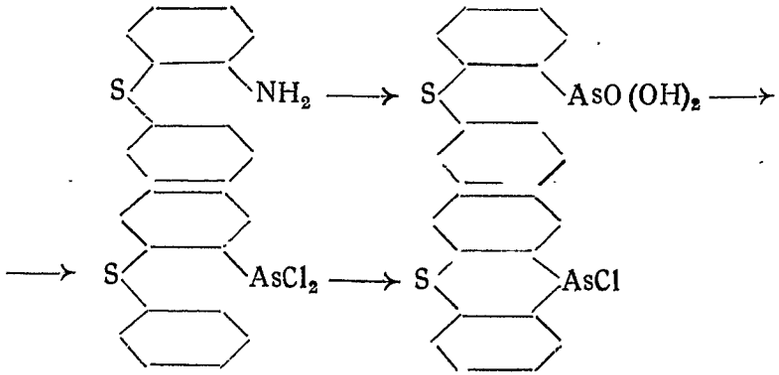
[1] W. Hump., H. Stolzenberg, Am. Soc., *53*, 1428 (1931).

По реакции, аналогичной реакции Виланда, из дифенилового эфира и треххлористого мышьяка был получен [1] феноксарсинхлорид:



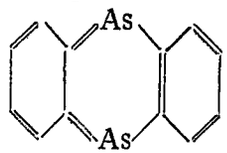
в виде кристаллов с температурой плавления 124°; соответственные окись (температура плавления 182°) и кислота (температура плавления 219°) были также описаны.

Сернистый аналог феноксарсинхлорида — фентиоарсинхлорид, с температурой плавления 129—130°, был получен Робертсом и Тернером [2] по схеме:



Несколько ранее (одновременно с адамситом) был описан дихлорарсантрен $ClAs(C_6H_4)_2AsCl$, полученный Кальбом [2].

Арсантрендихлорид плавится при 182—183°, легко гидролизуется в мономолекулярную окись $As\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O\rangle As$ (температура плавления 196°); окисляется в соответствующую диарсиновую кислоту $HOOAs(C_6H_4)_2AsOOH$ (температура плавления 360°). Кальбу удалось получить и сам арсантрен, $As(C_6H_4)_2As$, в виде оранжево-желтых игл с температурой плавления 340°. По аналогии с фенарсаном этому веществу может быть придано строение:



Для всех вышеуказанных аналогов в литературе отмечено наличие раздражающих свойств, однако большинство из них являются более

[1] Lewis, Lowry, Bergheim., Am., Soc., *43*, 892 (1921).
[2] Roberts, Turner, Soc., 128 (1926).

трудно доступным, чем адамсит, за исключением, может быть, феноксарсинхлорида, поскольку его исходный продукт — дифениловый эфир — за последнее время стал изготовляться в технических масштабах химической промышленностью. Дифениловый эфир под названием «дифенокса» применяется наряду с дифенилом как теплоноситель и греющая среда (для замены масляного обогрева или обогрева перегретой водой).

Глава 8

ДЫМООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

1. ФОСФОР

Военно-химическое значение имеет, главным образом, белый или желтый фосфор как вещество, нашедшее себе широкое применение в качестве дымообразователя. Белый фосфор является одним из лучших дымообразующих веществ. При горении на воздухе фосфор переходит в белую пятиокись фосфора P_2O_5, образующую густой и непрозрачный дым, причем реакция протекает согласно следующему уравнению:

$$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$$

Пятиокись фосфора, являясь чрезвычайно гигроскопическим соединением, с влагой воздуха образует ряд гидратов, например, ортофосфорную кислоту:

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

Поэтому частицы фосфорного дыма в конечном счете состоят из капелек гидратированной фосфорной кислоты.

Свойствами фосфорного ангидрида P_2O_5 жадно соединяться с водой в лабораторной практике пользуются для сушки или даже отнятия воды от некоторых соединений, например, при получении ангидридов кислот.

По американским данным, общая маскирующая способность фосфора оценивается цифрой 4600, и фосфор превосходит в этом отношении все известные дымообразователи (см. введение).

Фосфорный дым (P_2O_5 и H_3PO_4) совершенно не ядовит и не портит обмундирования и снаряжения. Горящий же фосфор при попадании на кожу, например при разрыве фосфорного снаряда, причиняет глубокие, чрезвычайно болезненные и трудно залечиваемые ожоги; кроме того, фосфор может вызвать отравление через рану, причиненную ожогом, а также зажечь обмундирование. Фосфор чрезвычайно опасен в обращении с ним не только тем, что он может вызвать пожар, но и из-за его чрезвычайной ядовитости. Смертельная доза фосфора равна 0,1 *г* [1] (смертельная доза белого мышьяка As_2O_3 равна 0,2 *г*); при приеме внутрь 0,06 *г* появляются уже признаки отравления.

В начале империалистической войны 1914—1918 гг. фосфорные снаряды применялись не только для дымообразования, но и как

[1] Об острых и хронических отравлениях фосфором см., например, Н. П. Кравков, Основы фармакологии, ч. 2, стр. 416, изд. 13-е, 1931 г.

зажигательные; однако зажигательное действие фосфора относительно слабое по сравнению, например, с таким зажигательным средством, как термит. Раствор фосфора в сероуглероде самовоспламеняется на воздухе. Сероуглерод CS_2 — чрезвычайно горючее вещество; в пожарном отношении оно более опасно, чем бензин или даже эфир. Раствор фосфора в сероуглероде применялся во время войны 1914—1918 гг. как самовоспламеняющаяся жидкость, а также как самовоспламеняющийся состав зажигательных артиллерийских снарядов и авиабомб [1].

Белый фосфор применялся для снаряжения артхимснарядов, дымовых мин, авиабомб и для изготовления трассирующих пуль, особенно для стрельбы по воздушным целям. Фосфор для такого снаряжения применялся или самостоятельно, или в смеси с другими веществами, как-то: с красным фосфором, CS_2, CCl_4, $SnCl_4$, NH_3, с соединениями цинка и с $KClO_3$.

Находил применение также и красный фосфор [2]; так, например, французы для снаряжения дымовых снарядов применяли смесь 86—88% красного фосфора и 14—12% парафина. Английские фосфорные снаряды «fumite» содержали или белый, или красный фосфор. Красный фосфор в смеси с другими веществами применялся для снаряжения капсюлей, капсюльных и ударных трубок.

Из соединений фосфора следует отметить фосфористую медь, входящую в состав для искровых запалов, и сернистый фосфор (P_2S_3), применяющийся в смеси с другими веществами для снаряжения капсюлей, капсюльных и ударных трубок.

Физические и химические свойства фосфора

Фосфор — элемент пятой группы периодической системы. В природе он распространен очень широко: земная кора содержит его около 0,12% [3]. В природе фосфор встречается только в окисленном состоянии в виде различного рода солей фосфорной кислоты, например, фосфориты, содержащие до 80% $Ca_3(PO_4)_2$, апатиты, содержащие фосфор в виде фосфорнокислого кальция с фтористым или хлористым кальцием, общей формулы: $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ — хлорапатит или $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ — фторапатит; кости животных представляют собой после удаления жира и клея почти чистый фосфорнокислый кальций $Ca_3(PO_4)_2$.

Элементарный фосфор существует в нескольких аллотропических видоизменениях; указывается на существование четырех видоизменений: бесцветного, пурпурового, рубино-фиолетового и черного. Обычно различают белый — бесцветный или желтый — фосфор и красный фосфор, представляющий, возможно, смесь или взаимный раствор черного и рубинового фосфоров [1].

Для военно-химического дела наибольший интерес представляет белый или, как его еще называют, желтый фосфор. Это — твердое, желтоватое, воскообразное вещество с запахом чеснока, имеющее температуру плавления 44,1°, температуру кипения 280°; $d^{144,5°} = 1{,}745$, $d^{20} = 1{,}82$.

Упругость паров фосфора может быть вычислена по следующей формуле:

$$\lg p_{мм} = 9{,}6511 - \frac{3296{,}914}{T_{абс}}.$$

Его критическая температура 721°, критическое давление 10 атмосфер; скрытая теплота испарения 130 *кал/г* при 287°; температура воспламенения на воздухе около 60°; скрытая теплота плавления 156 *кал/г атом.* Теплоемкость твердого фосфора 5,497 *кал/г атом.* Теплоемкость газообразного фосфора: $C_p = 5{,}5$ *кал/г атом* [2];

$$\frac{C_p}{C_v} = 1{,}17.$$

Удельное электрическое сопротивление $R_{25} = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$ *ом·см.* Вязкость фосфора при различных температурах [3] дана в табл. 114.

Таблица 114

Температура в °С	Вязкость в нормальных сантипуазах
40,05*	0,0177*
50,10	0,0157
60,30	0,0132
70,35	0,0124
80,55	0,0114
90,85	0,0104
100,90	0,0095
120,00	0,0080
140 00	0,0071

В воде белый фосфор почти не растворяется (всего 1 : 500000), плохо растворяется в спирте, глицерине, ледяной уксусной кислоте; лучше растворим в эфире, скипидаре, жирах, дибромэтане, бензоле, хлорбензоле, нафталине [2] и особенно хорошо растворим в CS_2, PCl_3, PBr_3 и S_2Cl_2. Критическая температура растворения фосфора в сероуглероде равна —6,5° [2], выше этой температуры взаимная растворимость неограниченна. Температура затвердевания растворов фосфора в сероуглероде [4] приводится в табл. 115.

Таблица 115

t°C	P%
—80	2,7
—50	6,3
—20	13,5
—10	21,5
0	74,0
+10	83
25	89

Растворы фосфора в горючих растворителях весьма опасны в обращении. Особенно опасны растворы в CS_2; при испарении растворителя остающаяся пленка фосфора самовозгорается на воздухе.

[1] К а с т, Взрывчатые вещества и средства воспламенения, ГХТИ, Москва, 1932. О фосфоре как зажигающем средстве см., например, P r e n t i s, The Military Eng., *158*, 81 (1936).

[2] Красный фосфор — красно-коричневый порошок, совершенно не ядовит вследствие нерастворимости в организме. Загорается только при температуре 200—300°; горит медленно и спокойно. Дымообразующая способность его меньше, чем у белого фосфора. Он значительно менее опасен в обращении, чем белый фосфор.

[3] Журн. Р. Х. О., *60*, 885 (1928). Под названием «земная кора» подразумевается наружная пленка земли глубиной в среднем около 16 *км*. Эта пленка включает часть атмосферы, всю гидросферу и верхнюю часть литосферы. (А. Е. Ферсман, Геохимия, т. I, Госхимтехиздат, 1933).

* В переохлажденном жидком состоянии.

[1] Журн. Р. Х. О., *60*, 1045 (1928).

[2] H i l d e n b r a n d, Am. Soc., *42*, 2213 (1920).

[3] C a m p b e l l, S i d n e y K a t z, Am. Soc., *57*, 205 (1935).

[4] C o h e n, I n o u y e, Ztschr. ph. Chem., *72*, 411 (1910).

Фосфор на воздухе энергично окисляется кислородом воздуха; при этом он разогревается и при достижении температуры воспламенения горит пламенем. При медленном окислении на воздухе получаются H_3PO_3 и $H_4P_2O_6$, а при горении — фосфорный ангидрид:

$$4P + 5O_2 \longrightarrow 2P_2O_5 + 2 \cdot 358{,}4 \text{ } кал.$$

Фосфор энергично выделяет золото, серебро, медь[1] и свинец из их солей. Гипохлориты, азотная и хромовая кислоты окисляют его до фосфорной кислоты (H_3PO_4). С хлором и бромом дает PCl_3, PCl_5, PBr_3, PBr_5, а с иодом PJ_3 и PJ_4.

В щелочи фосфор растворяется с выделением газообразного PH_3:

$$4P + 3KOH + 3H_2O \rightarrow PH_3 + 2K(H_2PO_2)$$

Наряду с PH_3 выделяются и другие гидриды фосфора, например, P_2H_4, сообщающие газу самовоспламеняемость на воздухе[2]. Фосфористый водород, или фосфин — PH_3, представляет собой сильно ядовитый газ с неприятным запахом гнилой рыбы.

Получение фосфора[3]

До 90-х годов прошлого столетия белый фосфор получался исключительно по ретортному способу, главным образом, из костей, после удаления из них жира и клея[4].

Процесс получения фосфора по этому способу сводился в основном к следующему.

Обожженная кость, состоящая, главным образом, из фосфата кальция, обрабатывалась разбавленной серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$$

Полученная кислая фосфорнокислая соль кальция нагревалась в ретортах с углем, причем имели место следующие реакции:

$$CaH_4(PO_4)_2 \rightarrow Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$$

При дальнейшем нагревании уголь восстанавливал фосфор:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10C \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + 4P$$

[1] На этом, повидимому, основано применение в качестве противоядия при отравлении фосфором медного купороса.

[2] P. Thenard, Ann. chim. [3], *14*, 5 (1845); Ср. Gattermann u. W. Hansknecht, B., *23*., 1174 (1890).

[3] Лукьянов П. М., Курс химической технологии минеральных веществ, ч. 3, Госхимтехиздат (1933).

А. Я. Зворыкин, Производство фосфора, Нижегородское краевое издательство (1932).

Термическая переработка фосфатов, изд. МХТИ им. Менделеева, Москва (1934).

Знаменский и Шубников, Производство желтого и красного фосфора, ОНТИ (1938).

[4] Фосфор впервые был получен из мочи алхимиком Брандом в 1669 г., и до средины XVIII века для получения фосфора пользовались мочой, сгущенной упариванием.

Недостатком этого способа является то, что из сырья выделяется только 66% фосфора (см. уравнения реакций).

На практике выход не превышал 50%; расход серной кислоты и топлива был значительный. Реакция начиналась при 740°, а заканчивалась около 1200°.

В настоящее время фосфор получается почти исключительно электротермическим или доменным способами, причем исходным сырьем являются природные фосфориты.

Основной реакцией термического получения фосфора из фосфоритов является реакция взаимодействия при высокой температуре фосфата кальция, углерода (уголь) и двуокиси кремния (песок):

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \rightarrow CaSiO_3 + 10CO - 730{,}7 \text{ } кал.$$

Этот способ впервые был указан еще в 1829 г. Велером, предложившим получать фосфор прокаливанием костяного угля с измельченным кварцем.

В 1891 г. была пущена в эксплоатацию первая установка Радмана, работающая на принципе электротермической возгонки.

К началу империалистической войны 1914—1918 гг. методом электровозгонки получалось около 3000 *т* фосфора в год. После мировой войны производство фосфора резко увеличилось, и в настоящее время имеются уже установки, производящие до 100 *т* фосфора в сутки[1].

Процесс электротермического получения фосфора заключается в следующем.

Смесь измельченных фосфата, угля (кокс, антрацит) и кремнезема (песок) загружается в электропечь. В печи, при прохождении тока через угольные электроды и загруженную шихту, электроэнергия трансформируется в тепловую. Загруженная в печь смесь, служащая одновременно проводником электротока с большим сопротивлением, нагревается до высокой температуры (1200—1400°). В электропечах данной конструкции применяется, следовательно, непосредственный обогрев. При работе печей следует избегать возможности возникновения вольтовой дуги, так как это приводит к сильному увеличению пыли в возгоняемом фосфоре.

Реакция начинается при температуре 1200° и заканчивается при 1400°.

Восстановленный фосфор улетает из печи в виде паров (вместе с окисью углерода) и улавливается затем в отдельных конденсаторах. Образующийся силикат кальция и другие нелетучие примеси периодически выпускаются из печи в виде жидкого шлака. Количество получающихся шлаков в 10—12 раз превышает количество полученного фосфора.

Основным сырьем для получения фосфора, как уже было указано, являются фосфориты, содержащие от 8 до 10% фосфора; животная кость, представляющая собой, после обезжиривания и удаления клея, почти чистый фосфорнокислый кальций $Ca_3(PO_4)_2$ и, наконец, нефе-

[1] Hess, Chem. Ind., *52*, 2 (1929).

лино-апатитовая порода хибинских месторождений, содержащая от 12 до 14% фосфора.

Нефелино-апатитовая порода имеет, примерно, следующий состав: апатита (преимущественно $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$) от 40 до 80%; нефелина ($NaKAl_2SiO_8 \cdot nSiO_2$) от 20 до 55%; эгирина ($Na_2F_2Si_4O_{12}$) от 10 до 15% и титаномагнетита ($FeTiO_3$) от 2 до 5%. Из этой породы методом избирательного дробления можно получить так называемый апатитовый концентрат, содержащий 16—17% фосфора.

Методом флотации можно получить концентрат с содержанием 18% фосфора.

При работе на фосфоритах, не содержащих обычно требуемого для образования $CaOSiO_2$ количества кремневой кислоты, в шихту приходится добавлять SiO_2 в виде песка. Практически наиболее легко и полно реакция протекает при соотношении $\frac{SiO_2}{CaO} = 1{,}3—1{,}4$.

Количество шлака, получающегося при данном составе шихты, составляет 10—12 *т* на 1 *т* получаемого фосфора. Установлено, что добавка к шихте окиси алюминия или глины снижает количество необходимой двуокиси кремния, понижает температуру плавления шлака и уменьшает количество шлаков до 6—8 *т* на 1 *т* фосфора; вместо песка в шихту можно вводить боксит. Получающиеся при этом шлаки носят название основных шлаков. Рекомендуется также с целью понижения температуры плавления шлака в некоторых случаях добавлять в шихту 5—7% солей щелочных металлов, например NaCl.

В случае применения апатита вводить дополнительно двуокись кремния (песок) часто не требуется, так как апатит содержит достаточно SiO_2.

До поступления в печь исходные материалы (фосфорит, песок и антрацит) подвергаются раздельно измельчению и отсеиванию. Кроме того, песок предварительно промывается водой. Размеры загружаемых в печь кусков зависят как от мощности, так и от конструкции печи; эти размеры имеют обычно следующие пределы: фосфорит 5—25 *мм*, песок 3—10 *мм*, кокс 3—8 *мм*.

Для более мощных печей применяются более крупные куски. Дробление исходных материалов производится на обычных щековых дробилках Блека или Доджа.

После измельчения и отсева исходные материалы рекомендуется подсушить, так как наличие в шихте влаги ведет к излишним потерям фосфора:

$$15H_2O + 16P \rightarrow 3P_2O_5 + 10PH_3$$

Кроме того, исходный фосфорит должен содержать только минимальное количество Fe_2O_3, так как железо в печи частично восстанавливается до металла, связывающего фосфор:

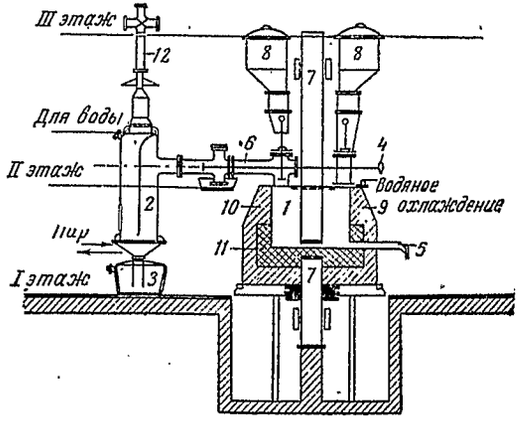
$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + CO$$

$$2Fe + P \rightarrow PFe_2$$

Наличие в шихте Fe_2O_3, как видно из приведенных реакций, ведет к потере угля и фосфора. Фосфористое железо переходит в шлаки.

Иногда, правда, вместе с получением фосфора комбинируют и получение фосфористого железа. В этом случае загружаемая в печь шихта составляется из фосфорита, песка, кокса и железных стружек. При нагревании такой шихты в электропечи часть фосфора соединяется с железом, образуя фосфористое железо, другая часть удаляется в виде паров[1].

Электропечи для термического получения фосфора работают обычно на переменном токе и разделяются на однофазные и трехфазные печи.



Фиг. 62. Производство белого фосфора.

1 — электропечь, *2* — конденсатор, *3* — приемник для жидкого фосфора (фосфор собирается под водой), *4* — шток для прочистки, *5* — отверстие для выпуска шлака, *6* — газоход для отвода паров фосфора в конденсатор, *7* — электроды, *8* — загрузочные бункера (*4* штуки), *9*—кожух печи, *10* — футеровка, *11*—огнеупорная набойка, *12* — газоход для отвода газов после конденсации фосфора.

Однофазная печь обычно состоит (фиг. 62) из наружного кожуха, склепанного или сваренного из котельного железа толщиной 5—8 *мм*; примерный диаметр кожуха 1600 *мм*, высота 2000 *мм*. Внутренность кожуха футеруется огнеупорным кирпичом (шамот) по асбестовой прокладке, а в зоне высоких температур еще и огнеупорной набойкой, состоящей из смеси песка или смолы с коксом и измельченными старыми электродами. Между кладкой печи и кожухом иногда прокладывается теплоизолирующий слой, состоящий из смеси кизельгура и молотого асбеста.

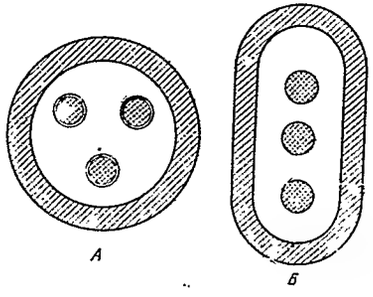
Печь закрывается чугунной или железной крышкой. Через центр крышки пропущен свободно передвигающийся в вертикальном направлении электрод; второй электрод заделывается в под печи. На крышке же имеются отверстия (в количестве трех-четырех) для загрузки исходных материаов и для отвода газов из печи в конденсаторы. Верхний электрод с помощью особого приспособления может подниматься или опускаться, что необходимо для регулирования силы тока. Кроме того, к верхнему свободному концу этого электрода, по мере сгорания в печи, производится наращивание нового электрода, что осуществляется с помощью ниппеля.

Загрузка шихты производится через особые чугунные загрузочные коробки, позволяющие загружать шихту в печь на ходу. Загрузка производится периодически, приблизительно через каждый час. Внизу печь имеет отверстие для выпуска шлака, закрываемое огнеупорной глиной, смешанной с мелким антрацитом. Шлак выпускается из печи через каждые 1,5—2 часа.

[1] S w a n n, Chem. Met. Eng., *26*, 726 (1922).

Трехфазные печи почти ничем не отличаются от однофазных печей и в зависимости от расположения электродов имеют круглое или эллипсоидное сечение. Поперечный разрез таких печей показан на фиг. 63.

Некоторые конструкции трехфазных печей имеют подовые электроды, а в некоторых под печи соединяется с нулем трансформатора. Многофазные печи имеют ряд преимуществ перед однофазными печами как в отношении монтажа, так и в отношении использования электроэнергии. Современные электропечи для возгонки фосфора строятся на очень большую мощность порядка в 5—10—12 тыс. *квт* и питаются током силой в несколько десятков тысяч ампер при напряжении от 40 до 100 *в*. Для характеристики современного состояния производства фосфора можно привести следующий пример. Три трехфазные печи фосфорного завода I. G. Farbenindustrie в Пистерице[1] высотой 20 *м* и мощностью каждая 12 000 *квт* выдают ежедневно около 100 *т* фосфора. Следовательно, расход энергии соответствует:



Фиг. 63. Схематический разрез трехфазных печей для возгонки фосфора.

А — печь с треугольным расположением электродов, *Б* — печь с рядовым расположением электродов.

$$\frac{12\,000 \cdot 3{,}24}{100 \cdot 1000} = 8{,}64 \sim 9 \text{ } квт/ч \text{ на } 1 \text{ } кг \text{ фосфора.}$$

На меньших по мощности печах расход электроэнергии достигает 11—13 и даже 20 *квт/ч* на 1 *кг* фосфора.

Электроды применяются угольные или графитовые.

Угольные электроды отличаются бóльшим сопротивлением и меньшей допустимой плотностью тока, чем графитовые.

Электроток высокого напряжения трансформируется до необходимого напряжения непосредственно на подстанции фосфорного завода и с помощью кабелей и шин подводится к печам. Загрузка шихты и наращивание электродов во время работы обеспечивают непрерывность работы печи. Продолжительность непрерывной работы печи около трех месяцев, после чего она останавливается на ремонт.

Получение фосфора доменным путем

Если в печь типа металлургической домны загрузить послойно кусковой уголь (кокс), кусковой фосфорит и плавень (песок, глина) и зажечь уголь, то при дутье в фурмы печи горячим воздухом в печи развивается вполне достаточная для восстановления фосфора температура.

Выделяющийся из такой доменной печи фосфор после удаления из него пыли может итти прямо на конденсацию или же поступать на окисление и получение из него фосфорной кислоты. Доменная печь работает непрерывно; через загрузочное приспособление периодически загружается шихта, а шлаки в жидком состоянии выпускаются также периодически внизу домны [2, 3].

[1] Hess, Chem. Ind., *52*, 2 (1929).

[2] Ср., например, отчеты о полузаводских опытах 1934 г. Хим. реф. журнал, 1, 43 (1935); 6, 615 (1935).

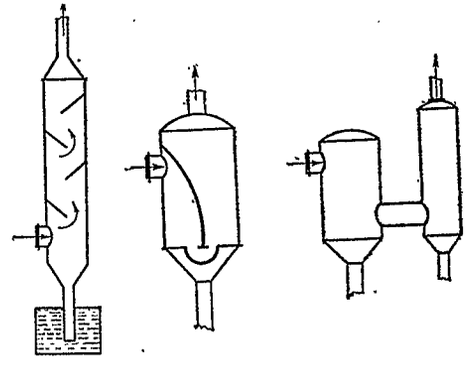
[3] Ср., например, Easter wood, Chem. Met. Eng, 288 (1933).

Колошниковый газ имеет, примерно, следующий состав в весовых процентах): P — 1—2; PH_3 — 0,2—0,4; CO — 35—40; CO_2 — 0,1—0,2; H_2O — 2—5 и N_2 — 55—60%.

Теплотворная способность такого газа 1200—1400 *кал*. В 1 $м^3$ газа при температуре 0° и давлении 760 *мм* содержится от 8 до 25 *г* фосфора.

Конденсация фосфора. Газы, удаляющиеся из печи, направляются в пыльную камеру, а затем по теплоизолированным газоходам, снабженным штоками для прочистки, направляются в конденсационные аппараты, в которых фосфор конденсируется и собирается под водой. Эти газы имеют приблизительно следующий состав (в весовых процентах): фосфора — 28, окиси углерода — 69, воды — 1, остальное (PH_3, H_2S, CO_2, CH_4 и др.) — 2. Температура поступающих на конденсацию газов 200—300°.

Конденсаторы — это полые медные цилиндры, орошаемые снаружи водой, а внутри снабженные полками, обеспечивающими более долгое пребывание газов в конденсаторе. Внутрь конденсаторов впускается пар, или разбрызгивается вода, или же одновременно впускаются вода и пар. Повидимому, возможно применение и сухих конденсаторов. Конденсаторы работают по принципу противотока, или же газы подаются сверху и идут параллельно с орошающей водой. Температура в конденсаторах поддерживается выше температуры плавления фосфора; обычно газы, покидающие конденсатор, имеют температуру около 60°. Жидкий фосфор собирается под водой в приемниках. На фиг. 64 приведены различные типы конденсаторов.



Фиг. 64. Типы конденсаторов для фосфора.

Из приемников расплавленный фосфор, загрязненный пылью, уносимой газом из печи и не осевшей в пыльной камере, по сифону, создаваемому вакуумнасосом, передается в отстойники — цилиндры из красной меди, снабженные паровой рубашкой и крышкой. В отстойниках от фосфора отделяется так называемая фосфорная грязь или шлам, содержащий 85% фосфора. Из этого шлама фосфор может быть выделен перегонкой с водяным паром; этот шлам используется также для получения низкосортного красного фосфора.

Так как конденсация фосфора в обычных конденсаторах не бывает полной, то для уменьшения потерь фосфора с отходящими газами последние после конденсаторов направляются в электрофильтры. Для окончательной очистки фосфора его подвергают фильтрации и обесцвечиванию. Фильтруют фосфор под водой через толстую ткань, а для обесцвечивания к нему прибавляют раствор хромовой кислоты, полученной обработкой хромпика серной кислотой. Эта операция также проводится с расплавленным фосфором под водой. Затем фосфор отливается в формы и упаковывается в тару, залитую водой.

Газы, покидающие конденсатор после выделения фосфора, состоят из почти чистой окиси углерода. Имеются предложения по использованию окиси углерода этих газов для химических целей, например, для получения метанола, фосгена и др. [1] Газ может быть также использован как топливо. Однако в этом случае необходимо считаться с корродирующим действием фосфорной кислоты (примесь фосфора и PH_3 в газе).

Шлаки, получающиеся при электротермической возгонке фосфора, в зависимости от их состава используются: на некоторые строительные материалы, в качестве добавки к цементу, в качестве глиноземистого плавленного цемента, как сырье для получения Al_2O_3, для приготовления дорожного камня и др.

На электропечах процент использования фосфора достигает 80—95% в зависимости от состава шихты и аппаратуры.

На желтый технический фосфор в СССР принят следующий стандарт (СТ/ГХП — 15/1641, утвержден 1 июля 1935 г.):

1. Цвет от бурого до темнобурого, в толстых слоях почти черный.
2. Выпускается в виде болванок цилиндрической или полуцилиндрической формы, весом около 0,5 *кг*, или в виде палочек произвольного диаметра, весом около 0,5 *кг*.
3. Температура затвердевания не ниже 43°.
4. Фосфора желтого не менее 99,5%.
5. Остаток, не растворимый в сероуглероде, не более 0,5%.
6. Серы не более 0,2%.

Сумма не растворимого в сероуглероде остатка и серы допускается не более 0,5%.

Упаковка: банки из черного железа, толщиной от 0,5 до 0,7 *мм*. В банки помещают не более 12,5 *кг* фосфора, свободное пространство заливают водой. Объем банки и форма болванок должны быть рассчитаны так, чтобы вес воды не превышал при укупорке болванок 12% от веса фосфора, при укупорке палочек 18% от веса фосфора. Банки укупориваются по 4 штуки в прочные деревянные ящики. Маркировка обычная; кроме того, на банках помещают надпись: «Осторожно — самовоспламеняется». На стенках ящика помещают надпись: «Осторожно», а также наклеивают ярлык с изображением пылающего факела и надписью: «Самовоспламеняется». На крышке ящика обозначают «верх» [2].

Применение фосфора

Наибольшая часть получаемого электровозгонкой фосфора перерабатывается на фосфорную кислоту, которая в настоящее время идет в огромных количествах для получения «концентрированных» минеральных удобрений.

---

[1] Долгов и др., Химия твердого топлива, 3, 185, 282, 406, 559 (1932); 4, 69 (1933).

[2] Берль-Лунге, Справочник по основной химической промышленности, 191, ОНТИ (1937).

При окислении фосфора в парообразном состоянии в присутствии воды получается, главным образом, ортофосфорная кислота:

$$4P + 5O_2 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$$

Превратить фосфор в фосфорную кислоту можно и с помощью водяного пара:

$$2P + 5H_2O \rightarrow P_2O_5 + 5H_2$$
$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4 + 2{,}35\ кал$$

Этот процесс протекает при температуре 800° и выше; при наличии катализаторов (активированный уголь, Pt, окислы некоторых металлов) реакция протекает и при более низких температурах (500—700°). Получающийся при этом водород может быть использован для синтеза аммиака.

Значительная часть белого фосфора перерабатывается на красный фосфор. При продолжительном нагревании при температуре 250° белый фосфор переходит в красный. Эта операция проводится в так называемых передельных аппаратах — стационарных чугунных котлах или во вращающихся аппаратах типа шаровых мельниц. Продолжительность операции — около 3 суток. Красный фосфор применяется, главным образом, в спичечной промышленности.

Сравнительно незначительные количества белого фосфора расходуются на получение PCl_3, PCl_5, $POCl_3$ и P_2O_5, находящих применение в лабораторной практике, в фармацевтической промышленности; некоторые количества хлоридов фосфора идут для приготовления пластификаторов — трифенил- и трикрезилфосфатов и т. п. Кроме того, фосфористое железо в виде Fe_3P, Fe_2P и FeP применяется в металлургии для изготовления специальных чугунов и сталей, а фосфористая медь применяется в металлургии цветных металлов.

2. ДЫМООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ СЕРНОГО АНГИДРИДА

Во время империалистической войны 1914 — 1918 гг. для целей маскирующего дымообразования применялись, особенно морским флотом, в огромных количествах олеум, хлорсульфоновая кислота и растворы серного ангидрида в хлорсульфоновой кислоте.

Олеум, представляющий собой раствор серного ангидрида в серной кислоте, применялся по преимуществу в виде жидких высокопроцентных растворов SO_3 в H_2SO_4.

Дымообразующая способность олеума основана на том, что из олеума легко испаряется серный ангидрид, который в воздухе, соединяясь с влагой, образует капельки серной кислоты:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Серная кислота, являясь веществом чрезвычайно гигроскопическим, жадно притягивает влагу воздуха, вследствие чего капельки серной кислоты, образующиеся из серного ангидрида и влаги воздуха, увеличиваются в своих размерах. Создается густой, устойчивый туман, обладающий хорошей затемняющей способностью, по своим

маскирующим качествам уступающий, однако, дыму горящего фосфора.

Так как процесс дымообразования олеумом, собственно говоря, заключается в необходимости перевести в воздух легколетучее вещество — серный ангидрид (SO_3), то был предложен и применялся следующий оригинальный способ.

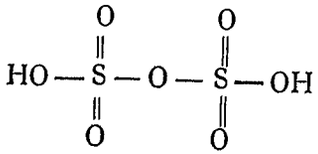
В специальный дымообразующий прибор помещалась негашеная известь CaO, к которой постепенно приливался олеум. При реакции $CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$ выделяется значительное количество тепла, достаточное для испарения большого количества олеума. Туман серной кислоты при высоких концентрациях может вызывать при вдыхании кашель, что, однако, не представляет опасности для человека.

Растворы SO_3 в серной кислоте обладают, однако, тем недостатком, что при содержании SO_3 в широких пределах эти растворы являются при обычных температурах твердыми[1]. Это затрудняет применение олеума для распыления из приборов. Поэтому, особенно в послевоенное время, большое применение получили растворы SO_3 в хлорсульфоновой кислоте $SO_2(OH)Cl$, тем более, что последняя сама является дымообразователем.

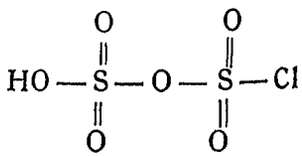
Применялись растворы серного ангидрида в хлорсульфоновой кислоте, отвечающие 40% (по весу) серного ангидрида и 60% хлорсульфоновой кислоты, а также и 60% серного ангидрида и 40% хлорсульфоновой кислоты. В отношении последнего состава имеются указания, что он даже при температуре минус 20° оставался жидким. По американским данным, в США на вооружении находится смесь, содержащая 70% SO_3 и 30% $SO_2(OH)Cl$, и что такая смесь не замерзает при минус 30°.

Хлорсульфоновая кислота и растворы серного ангидрида в ней являются одним из важнейших современных жидких дымообразующих веществ.

Раствор ~ 40% серного ангидрида в хлорсульфоновой кислоте, отвечающий составу $SO_2(OH)Cl \cdot SO_3$, может быть рассматриваем как неполный хлорангидрид пиросерной кислоты:



Пиросерная кислота ($H_2S_2O_7$ или $H_2SO_4 \cdot SO_3$).



Неполный хлорангидрид пиросерной кислоты ($SO_2OHCl \cdot SO_3$).

Процесс дымообразования хлорсульфоновой кислотой или растворами серного ангидрида в хлорсульфоновой кислоте основан на том, что пары хлорсульфоновой кислоты и серного ангидрида (если последний присутствует в таковой), образуясь в воздухе при распылении этого дымообразователя, реагируют с влагой воздуха с образованием сильно гигроскопического соединения серной кислоты и хлористого водорода согласно следующим уравнениям:

$$SO_2OHCl + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HCl$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

При применении для дымообразования растворов SO_3 в хлорсульфоновой кислоте оба компонента раствора могут испаряться. Гидролиз их паров влагой воздуха приводит к образованию серной кислоты и хлористого водорода.

В дальнейшем гидратации должна подвергаться только серная кислота, так как хлористый водород, как известно, легко вытесняется из своих растворов серной кислотой.

И действительно, проведенные несколько лет назад в Америке опыты показали, что частицы дыма хлорсульфоновой кислоты состоят только из капелек серной кислоты, в то время как хлористый водород, оставаясь в газовой среде, не принимает никакого участия в дымообразовании[1].

Эти же опыты показали, что для лучшего дымообразования посредством хлорсульфоновой кислоты и лучшего ее испарения желательно перед выпуском в воздух нагреть или распылить ее перегретым паром.

Задымление с помощью этих растворов производилось или распылением их сжатым воздухом из специальных сопл, или выливанием на известь, или же распылением в выхлопных трубах аэропланов, танков, моторных лодок и в дымовых трубах пароходов; применялись эти смеси также в снарядах и минах.

Дым (туман) хлорсульфоновой кислоты не представляет для человека почти никакой опасности, хотя и вызывает некоторое раздражение дыхательных путей. Жидкая хлорсульфоновая кислота и растворенный в ней серный ангидрид обугливают животные и растительные ткани подобно серной кислоте. При обращении с хлорсульфоновой кислотой поэтому необходима большая осторожность во избежание ожогов. Следует также помнить, что хлорсульфоновая кислота очень бурно реагирует с водой; при попадании жидкой воды в хлорсульфоновую кислоту реакция протекает почти со взрывом.

При попадании влаги в тару (бочки, цистерны), где хранится хлорсульфоновая кислота, возможно развитие сильного давления вследствие образования хлористого водорода, нерастворимого в серной кислоте, а также и за счет водорода, образующегося по реакции между хлористым водородом и железом (тары).

Это ведет к развитию давления в таре, а также может служить и причиной взрыва (смесь водорода с воздухом).

---

[1] См. кривую температур плавления олеума на стр. 531.

[1] P. D. Watson, A. L. Kibler, Edgewood Arsenal, Md. Chemical Warfare service, Journ. Physical Chemistry, *35*, 1074—1090 (1931).

Серный ангидрид [1]

Серный ангидрид, трехокись серы — SO_3, существует, повидимому, в нескольких модификациях:

1) α-льновидная модификация, температура плавления около 17°;
2) γ-I-асбест видная модификация, температура плавления 32,5°;
3) β-II-асбестовидная модификация, температура плавления 62,2°.

Однако существование этих модификаций как химических индивидуумов остается еще спорным. Свежеприготовленный серный ангидрид имеет температуру плавления около 17° (так называемая α-модификация); при хранении при температурах ниже 25° постепенно переходит в другую модификацию, представляющую собой белые с шелковистым блеском, сплетающиеся в виде войлока, иглы, начинающие плавиться при 40°. В этой форме серный ангидрид обычно и поступает в обращение.

Вопрос о различных модификациях твердых SO_3 до сих пор не освещен исчерпывающе. Несомненно, повидимому, существование α- и β-модификаций; кроме того, описан целый ряд других модификаций: так, например, Оддо описал новую вазелиноподобную модификацию серного ангидрида, получающуюся при долгом хранении безводного жидкого SO_3. Эта модификация начинает разжижаться при 42,5°. Полное плавление наблюдается лишь при 90°. В образовании различного рода модификаций, может быть, играет роль и присутствие ничтожных количеств воды. Существование этих модификаций объясняется различной степенью полимеризации. В жидком виде серный ангидрид, повидимому, существует в мономолекулярной форме.

Температура кипения SO_3 44,8° (Книтч); скрытая теплота испарения 10,3 *кал/г·моль*; температура плавления 1,8 *кал/моль*; теплота образования [2]:

$$SO_{2_{газ}} + {}^1/_2O_{2_{газ}} \rightarrow SO_3 + 33{,}63\ кал$$

Критическая температура 216 — 218,3°; критическое давление 83,8 *ат*.

Упругость паров серного ангидрида при различных температурах:

Таблица 116

Температура в ° С	0	6,4	11,7	14,70	16,95
p мм Hg	207,8	226,8	215,7	215,8	168,9

Химические свойства серного ангидрида. С водой соединяется чрезвычайно энергично, с выделением большого количества тепла:

$$SO_{3_{жидк}} + H_2O_{жидк} \longrightarrow H_2SO_{4_{жидк}} + 21{,}22\ кал.$$

Серный ангидрид является очень сильным окислителем. Сухой серный ангидрид не действует на железо при обычной температуре.

[1] Более подробные данные по серному ангидриду и олеуму см. литературу по серной кислоте.

[2] Roth и др., Ztschr. anorg. Chem., *193*, 161 (1930).

SO_3 дает целый ряд комплексных соединений; например, сухой SO_3 соединяется при 0° с сухим SO_2 с образованием жидкости, примерно отвечающей составу $SO_2 \cdot 2SO_3$.

Известен ряд других соединений: $NO_2 \cdot 3SO_3$[1]; $As_2O_3 \cdot SO_3$; $As_2O_3 \cdot 2SO_3$; $As_2O_3 \cdot 3SO_3$; $As_2O_3 \cdot 6SO_3$; $As_2O_3 \cdot 8SO_3$.

Оддо[1] описал ряд комплексов с $POCl_3$, которые он назвал фосфолами:

$SO_3 \cdot POCl_3$ — температура плавления 30°;
$3SO_3 \cdot POCl_3$ — температура плавления 24°;
$SO_3 \cdot 2POCl_3$ — температура плавления 111,5—111,9°.

Многие органические соединения от действия SO_3 обугливаются или окисляются.

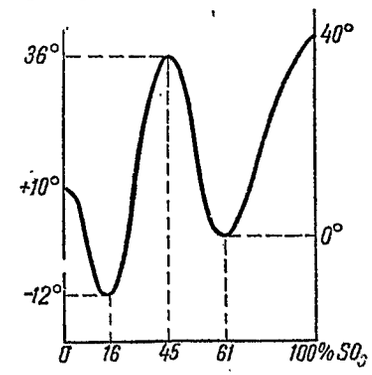
Получение серного ангидрида. В технике в настоящее время серный ангидрид получается исключительно окислением сернистого ангидрида кислородом воздуха в присутствии катализаторов, находящихся в твердой фазе (платина, соединения ванадия), т. е. серный ангидрид является полупродуктом производства серной кислоты контактным способом.

В основном этот процесс заключается в следующем. Сырьем для получения серного ангидрида, а следовательно, и серной кислоты, служит, главным образом, серный колчедан или пирит — FeS, при обжиге которого в механических печах (см. технологию серной кислоты) получается сернистый ангидрид SO_2 и пиритовые огарки.

Полученный сернистый газ после удаления из него пыли охлаждается, сушится серной кислотой и затем подвергается каталитическому (контактному) окислению кислородом воздуха:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

Олеум. Олеумом называется раствор серного ангидрида в серной кислоте, характеризующийся процентным содержанием свободного серного ангидрида. Раствор, отвечающий составу $H_2SO_4 \cdot SO_3$, представляет собой пиросерную кислоту, обладающую максимумом температуры плавления (36°). Из приводимой кривой температур плавления олеумов различного состава видно, что имеется два минимума: минус 12° для 16-процентного олеума и 0° для 61-процентного олеума и один максимум 36°, отвечающий составу пиросерной кислоты.



Фиг. 65. Кривая плавления олеума в зависимости от процентного содержания серного ангидрида.

Следовательно, смотря по содержанию серного ангидрида, олеум при обыкновенной температуре может быть жидким или в кристаллическом состоянии.

[1] G. Oddo, Gazz. chim. Ital., *57*, 29 (1927).

Однако следует помнить, что из растворов, содержащих больше 18,33% или меньше 61,87% свободного серного ангидрида, при охлаждении выкристаллизовывается пиросерная кислота $H_2S_2O_7$.

У нас в СССР так называемый 20-процентный олеум подчиняется следующему стандарту (ОСТ 44): содержание свободного SO_3 18,5 ± 0,5%; твердого остатка не более 0,15%; $d = 1{,}905$.

Хлорсульфоновая кислота

Физические свойства хлорсульфоновой кислоты. При обыкновенной температуре хлорсульфоновая кислота представляет собой бесцветную, легкоподвижную жидкость, сильно дымящую на воздухе вследствие разложения ее влагой воздуха по уравнению:

$$SO_2OHCl + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$$

Удельный вес хлорсульфоновой кислоты по различным определениям и при различных температурах следующий:

$$d_4^0 = 1{,}784\,[1];\ d_4^{20} = 1{,}753\,[1];\ d = 1{,}7875\,[2].$$

Изменение плотности хлорсульфоновой кислоты в зависимости от температуры в интервале от 0 до 100° передается следующим уравнением[1]:

$$d_4^t = 1{,}7847 - 0{,}001615\,t + 0{,}00000121\,t^2 - 0{,}000000004\,t^3.$$

Температура кипения хлорсульфоновой кислоты лежит в пределах 150—152°.

Точное определение температуры кипения хлорсульфоновой кислоты затруднительно. Этим и можно объяснить расхождения в температурах кипения, приводимых различными авторами.

Бессон[3] для очень чистого препарата нашел температуру кипения равной 152° при давлении 765 *мм*, что позднее было подтверждено Зангером и Ригелем[1] (151—152°).

Упругость паров хлорсульфоновой кислоты при различных температурах[4] приведена в таблице на стр. 533.

Вальден[2] при 78° нашел упругость паров хлорсульфоновой кислоты равной 21—22 *мм*; Бессон[3] при 65° — 15 *мм*; Зангер и Ригель[4] при 74—75° — 19 *мм*.

[1] Sanger u. Riegel, Ztschr. anorg. Chem., *76*, 105 (1912). Proc. Amer. Ac., *47*, 699 (1912).

[2] P. Walden, Ztschr. anorg. Chem., *29*, 371 (1902). Ср. F. E. Thorpe, Soc., *37*, 141 (1880); A. Michaelis, Jahresber., 1870, 233, 281; R. Nasini, B. *15*, 2878 (1882); Gazz. chim. Ital. *13*, 296 (1883).

[3] A. Besson, C. r., *124*, 401 (1897).

[4] F. Clausnitzer, Lieb. Ann., *196*, 265 (1879); B., *11*, 2007, 2012 (1878).

Таблица 117

Температура в °С	141	148	151	152,5	156
p мм Hg . .	500	655	725	765	830

Для вычисления упругости паров хлорсульфоновой кислоты можно воспользоваться следующей формулой[1]:

$$\lg p_{мм} = 9{,}5 - \frac{2813{,}1}{T_{абс}}.$$

Скрытая молекулярная теплота испарения[2] хлорсульфоновой кислоты при температуре кипения равна

$$12860\ кал/моль\ \left(\text{или}\ \frac{12\,860}{116{,}5} = 110{,}4\ кал/г\right).$$

Эта величина дает слишком высокую троутоновскую константу, что указывает на сильную ассоциацию молекул хлорсульфоновой кислоты в жидком состоянии.

Удельная теплоемкость хлорсульфоновой кислоты в температурном интервале 15—80° равна 0,282 *кал/г*[2].

Таблица 118

Температура в °С	Вязкость в пуазах	Температура в °С	Вязкость в пуазах
—10	0,0563	30	0,0223
0	0,0424	40	0,0189
10	0,0329	50	0,0165
20	0,0266	60	0,0151

Коэфициент преломления[3] $n_D^{14} = 1{,}4371$.

Вязкость хлорсульфоновой кислоты[4] при различных температурах приведена в табл. 79.

Теплота образования хлорсульфоновой кислоты:

$$S_{ромб} + 1{,}5O_{2газ} + {}^1/_2H_{2газ} + {}^1/_2Cl_{2газ} \rightarrow SO_2OHCl_{жидк} + 140{,}2\ кал$$

$$SO_{3жидк} + HCl_{газ} \rightarrow SO_2OHCl + 14{,}9\ кал$$

$$SO_{3газ} + HCl_{газ} \rightarrow SO_2OHCl + 26{,}2\ кал$$

$$SO_{3тверд} + HCl_{газ} \rightarrow SO_2OHCl + 14{,}4\ кал$$

[1] Эта формула дает удовлетворительные совпадения с точностью, достаточной для технических подсчетов. Формула выведена автором, исходя из скрытой теплоты испарения (12 860 *кал/моль*) и температуры кипения (152°) при давлении 760 *мм*, пренебрегая изменением скрытой теплоты испарения от температуры, так как в пределах невысоких температур это изменение незначительно.

[2] J. Ogier, C. r., *96*, 16, 646, 647 (1883).

[3] R. Nasini, Ber. *15*, 2878 1882; Gazz. chim. Ital., *13*, 296 (1883).

[4] Г. П. Лучинский, Ztschr. f. phys. Chem., *169*, 269—274 (1934).

Химические свойства хлорсульфоновой кислоты. По своей химической природе хлорсульфоновая кислота является неполным хлорангидридом серной кислоты, полным хлорангидридом которой является хлористый сульфурил:

$HO-SO_2-OH$	$HO-SO_2-Cl$	$Cl-SO_2-Cl$
серная кислота	хлорсульфоновая кислота	хлористый сульфурил

Гидролиз. С водой хлорсульфоновая кислота реагирует моментально, причем эта реакция идет чрезвычайно энергично и бурно, с выделением большого количества тепла[1]:

$$SO_2(OH)Cl + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HCl.$$

Реакция со спиртами. При осторожном прибавлении спиртов к охлажденной хлорсульфоновой кислоте получаются алкилсерные кислоты:

$$SO_2(OH)Cl + ROH \longrightarrow SO_2(OH)OR + HCl$$

Эта реакция имеет большое практическое значение, так, например, в случае метилового спирта получающаяся метилсерная кислота при нагревании затем в вакууме и перегонке дает диметилсульфат[2]:

$$SO_2OHCl + CH_3OH \longrightarrow SO_2\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix} + HCl \longrightarrow (CH_3)_2SO_4 + H_2SO_4$$

Реакция с непредельными углеводородами[3]. Хлорсульфоновая кислота уже на холоду присоединяет этилен с образованием этилового эфира хлорсульфоновой кислоты:

$$SO_2OHCl + CH_2=CH_2 \longrightarrow SO_2\begin{matrix}OCH_2CH_3\\Cl\end{matrix}.$$

Реакция с ароматическими углеводородами. При взаимодействии бензола с хлорсульфоновой кислотой получается, в зависимости от количества примененной хлорсульфоновой кислоты или бензолсульфокислота, или бензолсульфохлорид, а в качестве побочного продукта образуется дифенилсульфон $(C_6H_5)_2SO_2$. При соотношении реагентов моль на моль получается бензолсульфокислота:

$$C_6H_6 + SO_2(OH)Cl \rightarrow C_6H_5SO_2OH + HCl$$

В случае же избытка хлорсульфоновой кислоты получается бензолсульфохлорид:

$$C_6H_6 + 2SO_2(OH)Cl \rightarrow C_6H_5SO_2Cl + HCl + H_2SO_4$$

Дифенилсульфон образуется из бензолсульфохлорида и бензола:

$$C_6H_5SO_2Cl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 - SO_2 - C_6H_5 + HCl$$

Для того чтобы снизить до минимума возможность образования дифенилсульфона в случае получения бензолсульфохлорида, берется значительный избыток хлорсульфоновой кислоты (практически три моля вместо одного), и бензол приливается к хлорсульфоновой кислоте; в противном случае реакция образования сульфона будет преобладающей.

Соли хлорсульфоновой кислоты. Хлорсульфоновая кислота способна давать некоторые соли, правда, легко гидролизующиеся.

При растворении сплавленного безводного хлористого натрия в хлорсульфоновой кислоте выделяется хлористый водород и образуется натриевая соль хлорсульфоновой кислоты:

$$SO_2(OH)Cl + NaCl \rightarrow SO_2(ONa)Cl + HCl$$

Эта соль легко гидролизуется водой[1]. При нагревании может диссоциировать с образованием SO_2 и Cl_2[2].

Способностью хлорсульфоновой кислоты давать эту соль можно воспользоваться для идентификации последней, так как другими способами кроме вымораживания выделять хлорсульфоновую кислоту, особенно из смесей с пиросульфурилхлоридом, нельзя[3].

Известна также аммонийная соль хлорсульфоновой кислоты $SO_2(ONH_4)Cl$, представляющая собой белые кристаллы с температурой плавления 152°. Эта соль получена своеобразным путем — взаимодействием тионилхлорида ($SOCl_2$) с амидосульфоновой кислотой SO_2OHNH_2.

Имеются также указания на существование калиевой, кальциевой и бариевой солей, получаемых из хлоридов металлов и хлорсульфоновой кислоты.

Реакции хлорсульфоновой кислоты с некоторыми неорганическими веществами. Элементарные

---

[1] A. W. Williamson, Proc. Roy. Soc., 7, 11 (1854); Phil. Mag. (4), 7, 365 (1854); Soc., 7, 180 (1855); J. prakt. Chem., *62*, 377 (1854); A., *92*, 242 (1854). Наряду, однако, с HCl и H_2SO_4 в продуктах гидролиза хлорсульфоновой кислоты присутствуют также небольшие количества Cl_2 и SO_2 [ср. Sanger u. Riegel Ztschr. anorg. Chem., *76*, 105, 1912]. Наличие хлора обнаруживается как окраской продукта, так и реакцией с KJ.

[2] F. Ullmann, A., *327*, 105 (1908). Ср. Ullmann u. Werner, B., *33*, 2476 (1900).

[3] Подробнее см. Müller, B., *6*, 227 (1873); Traube u. Justh, Brennstoff — Chem., *4*, 150 1923; Baumstark, Ztschr. für Chem., 566, *1867*; Claesson, J., prakt. Chem., *19* (2), 234 (1879); Marcusson, Chem. Ztg., *39*, 58, (1915); Haussmann, герм. патент 550243 (1927); Chem. Abstr., *26*, 4067 (1932); англ. патент 364669, Brit. Chem. Abstr., *B.*, 495 (*1932*).

[1] Герм. патент 146690, B. A. S. F.; O. Ruff, B., *34*, 1749, 3509 (1901).

[2] M. Müller, B., *6*, 227 (1873).

[3] Sanger u. Riegel, Ztschr. anorg. Chem., *76*, 105 (1912).

сера, фосфор, мышьяк, сурьма и олово очень энергично хлорируются хлорсульфоновой кислотой [1]; уголь при нагревании окисляется:

$$2S + SO_2OHCl \rightarrow S_2Cl_2 + H_2SO_4 + SO_2$$
$$2As + 6SO_2OHCl \rightarrow 2AsCl_3 + 3H_2SO_4 + 3SO_2$$
$$Sn + 4SO_2OHCl \rightarrow SnCl_4 + 2H_2SO_4 + 2SO_2$$
$$C + SO_2OHCl \rightarrow CO + HCl + SO_2$$
$$C + SO_2OHCl \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2HCl$$

С тонко измельченным теллуром хлорсульфоновая кислота дает яркокрасную окраску, которая в течение нескольких часов устойчива, а затем переходит в пурпуровую и исчезает совсем. С тонко измельченным селеном дает зеленое окрашивание, переходящее в желтое и совсем исчезающее [2].

Сероводород уже при обыкновенной температуре разлагается хлорсульфоновой кислотой [3].

С сероуглеродом хлорсульфоновая кислота реагирует только при нагревании, с образованием сероокиси углерода [4].

При действии на хлорсульфоновую кислоту перекиси водорода образуется с небольшим тепловым эффектом сульфомонопероксикислота H_2SO_5 (кислота Каро) и надсерная кислота $H_2S_2O_8$:

$$SO_2(OH)Cl + HOOH \rightarrow \underset{\text{кислота Каро}}{SO_2(OH)\text{-}O\text{-}O\text{-}H} + HCl$$
$$2SO_2OHCl + HOOH \rightarrow \underset{\text{надсерная кислота}}{SO_2(OH)\text{-}O\text{-}O\text{-}SO_2OH}$$

Продукт этой реакции сначала жидкий, затем со временем затвердевает, особенно при низкой температуре, выделяя кристаллические кислоты [5].

С солями некоторых кислот хлорсульфоновая кислота реагирует с образованием хлорангидридов этих кислот, например [6]:

$$K_2Cl_2O_7 + 4SO_2OHCl \rightarrow 2CrO_2Cl_2 + H_2S_2O_7 + KHSO_4$$

Четыреххлористый титан реагирует с хлорсульфоновой кислотой с образованием оксихлорида [7]:

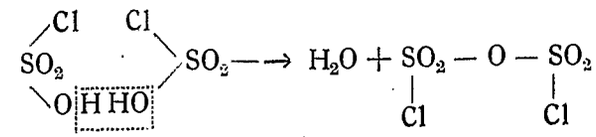
$$TiCl_4 + SO_2OHCl \rightarrow SO_2(OTiCl_3)Cl$$

На хлориды: $SnCl_4$, $SiCl_4$, $SbCl_3$ и $SbCl_5$ хлорсульфоновая кислота не действует даже при нагревании [7].

Фосфорный ангидрид P_2O_5, и пятихлористый фосфор PCl_5, отнимает от хлорсульфоновой кислоты воду с образованием ангидрида

[1] K. Neumann u. P. Köchlin, B., *15*, 416, 768, 1114 (1882).
[2] Sanger u. Riegel, Ztschr. anorg. Chem., *76*, 105 (1912).
[3] Prinz, A., *223*, 355 (1884).
[4] J. Dewar a. G. Cranston, Chem. News, *20*, 174 (1869).
[5] Basrur S. Raoa. M. R. Aswatharayana Rao, Nature, *128*, 413, (5/IX 1931); J. D'Ans u. W. Friederich, B., *43*, 1880, (1910); D'Ans, герм. патент 228665.
[6] K. Neumann u. P. Köchlin, B. *15*, 1114 (1882).
[7] F. Clausnitzer, B., *11*, 2011 (1878).

хлорсульфоновой кислоты, так называемого пиросульфурилхлорида [1]:



который, однако, затем в случае PCl_5 переводится последним в тионилхлорид, $SOCl_2$ и SO_2.

Пиросульфурилхлорид можно рассматривать и как полный хлорангидрид пиросерной кислоты:

$HO-SO_2-O-SO_2OH$ — пиросерная кислота

$Cl-SO_2-O-SO_2-Cl$ * — полный хлорангидрид пиросерной кислоты (пиросульфурилхлорид)

Пиросульфурилхлорид при некоторых условиях может, повидимому, образоваться и из хлорсульфоновой кислоты и серного ангидрида [2]:

$$2SO_2OHCl + SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + S_2O_5Cl_2$$

Интересна и следующая схема получения пиросульфурилхлорида [3]:

$$2NaCl + 4SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_7 + S_2O_5Cl_2$$
$$2NaCl + 3Na_2S_2O_7 \rightarrow 4Na_2SO_4 + S_2O_5Cl_2$$

Пиросульфурилхлорид [4] представляет собой бесцветную, легкоподвижную, слабодымящую на воздухе жидкость; температура кипения 151°, $d = 1{,}844$. Водой он разлагается медленно:

$$S_2O_5Cl_2 + 3H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2HCl$$

При нагревании паров пиросульфурилхлорида при 250° имеет место разложение согласно следующему уравнению [5]:

$$S_2O_5Cl_2 \rightarrow SO_3 + SO_2 + Cl_2$$

Данный распад имеет место лишь в отсутствии легко отдающих кислород окислов, а также в отсутствии влаги; в присутствии воды (в зависимости от количества последней) имеют место следующие реакции:

$$SO_3 + SO_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow 2SO_2 + 2HCl$$
$$SO_3 + SO_2 + Cl_2 + 3H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2HCl$$

Предложен [2] оригинальный способ разделения смеси пиросульфурилхлорида и хлорсульфоновой кислоты. Такая смесь обрабатывается 50—60-процентной серной кислотой при охлаждении. При этом хлорсульфоновая кислота разлагается водой, присутствующей в серной кислоте, а пиросульфурилхлорид, нерастворимый в серной кислоте, отделяется в виде маслянистого слоя.

* На основании окисляющего действия пиросульфурилхлорида в присутствии воды некоторые авторы рассматривают пиросульфурилхлорид как производное хлорноватистой кислоты: $O<^{SO(OCl)}_{SO(OCl)}$ [Grignard et Muret, C. r., *183*, 713 (1926)].

[1] G. Billitz u. K. Neumann, B., *16*, 483 (1883).
[2] K. Dachlauer, герм. патент 543768 (1932).
[3] Tafel u. Langer, Metall und Erz, *23*, 617 (1930).
[4] W. Stahl, Chem. Zeitung, *55*, 858 (1931).
[5] Langer, Dissert., Breslau (1924).

При действии хлорсульфоновой кислоты на четыреххлористую серу (можно пользоваться $S_2Cl_2 + Cl_2$) при температуре — 13° получается оксихлорид серы состава $S_2O_3Cl_4$[1]:

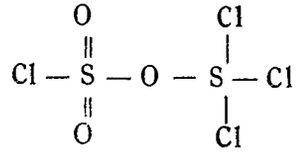
$$SO_2(OH)Cl + SCl_4 \rightarrow S_2O_3Cl_4 + HCl.$$

Этот так называемый миллоновский оксихлорид представляет собой игольчатые кристаллы, обладает своеобразным острым запахом, с температурой плавления 57° (с частичным разложением).

При хранении он постепенно разлагается[2]:

$$S_2O_3Cl_4 \rightarrow SO_2Cl_2 + SOCl_2$$

Водой он разлагается быстро, с шипением, с образованием H_2SO_4, SO_2 и HCl. С сероуглеродом дает фосген, SO_2 и $SOCl_2$. Что касается строения $S_2O_3Cl_4$, то предполагается, что он имеет следующую структуру:



Некоторые авторы рассматривают его как молекулярное соединение сульфурилхлорида (SO_2Cl_2) и тионилхлорида ($SOCl_2$).

Термическое разложение хлорсульфоновой кислоты. Хлорсульфоновая кислота при нагревании распадается по следующим схемам:

I. $2SO_2OHCl \rightarrow SO_3 + HCl$

II. $2SO_2OHCl \rightarrow H_2SO_4 + SO_2Cl_2$

$$\downarrow$$

$$SO_2 + Cl_2$$

Разложение хлорсульфоновой кислоты по схеме (I) наблюдается уже при относительно низких температурах, близких к температуре кипения[3], так что реакция образования хлорсульфоновой кислоты из серного ангидрида и хлористого водорода (о чем будет сказано ниже) является в некоторой степени обратимой:

$$SO_3 + HCl \rightleftarrows SO_2(OH)Cl$$

Однако это равновесие при низких температурах очень сильно сдвинуто вправо. При перегонке хлорсульфоновой кислоты в вакууме, в паровой фазе присутствует относительно большое количество хлористого водорода. Последнее обстоятельство объясняется, повидимому, тем, что хлористый водород, образующийся при термическом распаде хлорсульфоновой кислоты по схеме (I), вследствие малой растворимости в хлорсульфоновой кислоте легче переходит в паровую фазу, в то время как серный ангидрид, образующийся одновременно с хлористым водородом, благодаря хорошей растворимости в хлорсульфоновой кислоте остается в жидкой фазе.

При более высоких температурах или же в присутствии некоторых катализаторов (см. ниже) хлорсульфоновая кислота способна распадаться и по схеме (II):

$$2SO_2OHCl \rightarrow SO_2Cl_2 + H_2SO_4$$

При нагревании хлорсульфоновой кислоты в запаянной трубке при 170—180° в течение 12—14 часов образуются соответственно схеме (II) серная кислота и хлористый сульфурил[1], т. е. происходит часто наблюдаемая симметризация несимметричной молекулы.

Наличие SO_2 и C_2 в продуктах термической диссоциации хлорсульфоновой кислоты объясняется, повидимому, распадом первично образовавшегося хлористого сульфурила:

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$$

Некоторые авторы[2] дают другую схему термического распада хлорсульфоновой кислоты с образованием хлористого сульфурила и серной кислоты; по их мнению, хлорсульфоновая кислота распадается сначала на хлор и дитионовую кислоту, а последняя разлагается затем на SO_2 и H_2SO_4:

$$2SO_2OHCl \rightarrow Cl_2 + HO - SO_2 - SO_2 - OH$$

$$H_2S_2O_6 \rightarrow SO_2 + H_2SO_4$$

По этим представлениям хлористый сульфурил не является продуктом непосредственного разложения хлорсульфоновой кислоты, а получается из первично образующихся сернистого ангидрида и хлора. Руфф[3] пытался проверить возможность вторичного образования хлористого сульфурила продолжительным пропусканием SO_2 и Cl_2 в кипящую хлорсульфоновую кислоту и нашел, что SO_2 и Cl_2 в этих условиях не соединяются.

Руфф показал, что при нагревании хлорсульфоновой кислоты до 170° в течение 72 часов устанавливаются следующие равновесные соотношения:

$$2{,}5\ мол\ SO_2OHCl,\ 1\ мол\ H_2SO_4,\ 1\ мол\ SO_2Cl_2$$

Руфф изучал также влияние на распад хлорсульфоновой кислоты различных катализаторов. Им было исследовано влияние следующих веществ: $HgCl_2$, $HgSO_4$, Hg, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $BiCl_3$, $PtCl_4$, $UoCl_2$, $AuCl_3$, $CuSO_4$, $WoCl_3$, $PbCl_2$, $CoSO_4$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $CaCl_2$, NaCl и K_2SO_4.

Катализаторы брались в количестве 1% от взятой кислоты. Наилучшими катализаторами, ведущими к распаду хлорсульфоновой кислоты по схеме

$$SO_2OHCl \rightarrow SO_2Cl_2 + H_2SO_4$$

[1] E. Millon u. Cavier, J. de Pharm., *6*, 413 (1830); A. Michaelis, O. Schifferdecker u. A. Genther, B., *6*, 993, 996 (1873).

[2] Очевидно, приведенные реакции имеют место и при получении тионилхлорида из хлорсульфоновой кислоты, хлора и серы [герм. патент 33885 (1921), C., IV, 570 (1921)]; можно допустить, что в качестве промежуточного соединения в этом случае образуется $S_2O_3Cl_4$, который затем разлагается по реакции: $S_2O_3Cl_4 \rightarrow SO_2Cl_2 + SOCl_2$. В качестве катализаторов при получении $SOCl_2$ этим путем предложена хлористая сурьма (герм. патент 279096).

[3] F. Clausnitzer A., *196*, 265 (1879).

[1] P. Behrend B., *8*, 1004 (1875); Ср. Neumann u. P. Köchlin, B., *16*, 604 (1883).

[2] H. Beckurts u. Otto, B., *11*, 2058 (1878).

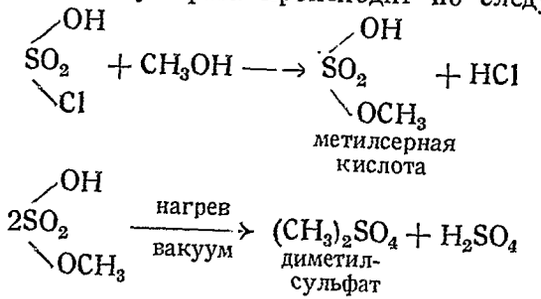
[3] O. Ruff, B., *34*, 1749, 3509 (1901).

оказались ртуть и ее соли; затем следуют хлориды сурьмы и олова. Выход хлористого сульфурила при нагревании хлорсульфоновой кислоты в присутствии ртути и ее солей достигает 90%.

Области применения хлорсульфоновой кислоты

В химической технологии хлорсульфоновой кислотой пользуются для получения диметилсульфата и диэтилсульфата. Диметилсульфат является превосходным метилирующим средством, введенным в практику Ульманом и Вернером.

Получение диметилсульфата происходит по следующим схемам:



При получении алкилсерных кислот из спиртов и хлорсульфоновой кислоты имеет место образование побочных продуктов, как, например, эфиров хлорсульфоновой кислоты — $SO_2(OR)Cl$.

При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с целлюлозой (вата или фильтровальная бумага) в присутствии пиридина получается трисульфоцеллюлоза [1].

Согласно другому патенту [2], хлорсульфоновая кислота предложена для осахаривания целлюлозы; вместо хлорсульфоновой кислоты для этой цели можно применять хлористый сульфурил и воду в количествах, соответствующих уравнению:

$$SO_2Cl_2 + H_2O \rightarrow SO_2OHCl + HCl$$

При взаимодействии солей хлорсульфоновой кислоты с органическими кислотами и их солями получаются ангидриды и хлорангидриды органических кислот [3]:

I. $RCOOMe + SO_2(ONa)Cl \rightarrow RCOCl + MeNaSO_4$

II. $2RCOOMe + SO_2(ONa)Cl \rightarrow (RCOO)_2O + NaCl + Me_2SO_4$

С помощью хлорсульфоновой кислоты можно сульфировать такие соединения, как пальмитиновая и стеариновая кислоты [4], соляровое масло [5], олеиновая кислота, а также и тетрагидробензол [6], нафтеновые кислоты [7]. Получающиеся при этом продукты могут применяться в качестве заменителей ализаринового масла.

[1] Америк. патент 1734291 (1927/1929).
[2] Герм. патент 403705; С., I, 311 (1925).
[3] Герм. патент 146690 (1902).
[4] Франц. патент 632155 (1927); Chem., Abstr. *22*, 3417 (1928).
[5] Англ. патент 269946 (1926), 271474 (1926); франц. патент 632633 (1927), Chem. Abstr., *22*, 3524 (1928); 633661 (1927), Chem. Abstr., *22*, 3471 (1928).
[6] Англ. патент 306052 (1927).
[7] Франц. патент 701256 (1930); англ. патент 359116 (1930).

Хлорсульфоновая кислота предложена для очистки минеральных масел, животных жиров, восков (например, озокерита, буроугольного воска и других битуминозных веществ). Получающиеся при этом растворимые в воде сульфокислоты (образующиеся из нафтенов, фенолов, ненасыщенных углеродов, меркаптанов и т. п.) после нейтрализации щелочью, очистки и обесцвечивания могут применяться как моющие, эмульгирующие и смачивающие средства, как инсектисиды и фунгисиды и консервирующие средства, для расщепления жиров и для получения технических масел [1].

Смесь твердой углекислоты с хлорсульфоновой кислотой предложено применять для целей охлаждения, причем смесь, состоящая из 100 *г* хлорсульфоновой кислоты и 25 частей твердой углекислоты, охлаждает до — 45°; смесь из 100 частей хлорсульфоновой кислоты и 50 частей углекислоты охлаждает до — 65°, а смесь из 100 частей хлорсульфоновой кислоты и 100 частей твердой углекислоты охлаждает даже до — 70° [2].

В Германии проводились опыты по применению дыма хлорсульфоновой кислоты для борьбы с вредителями на виноградниках; однако опыты показали, что при этом сильно страдают виноградники [3].

Из ароматических углеводородов легко получаются сульфохлориды $ArSO_2Cl$: бензолсульфохлорид, смесь *о*- и *п*-толуолсульфохлоридов и т. п.; *о*-толуолсульфохлорид служит исходным материалом для получения суррогата сахара, так называемого сахарина, кристаллозы и т. п.

Бензолсульфохлорид и *п*-толуолсульфохлорид применяются для получения хлораминов В и Т. Кроме того, хлорсульфоновая кислота находит применение для сульфирования в анилокрасочной промышленности, особенно тогда, когда приходится избегать применения концентрированной серной кислоты или олеума.

Способы получения хлорсульфоновой кислоты

В 1854 г. A. Williamson действием пятихлористого фосфора на серную кислоту получил кипящую при 145°, энергично реагирующую с водой жидкость, которую он и принял за хлорсульфоновую кислоту. Однако он, повидимому, имел не чистую хлорсульфоновую кислоту, а смесь последней с пиросульфурилхлоридом.

Он же первый воспользовался для получения хлорсульфоновой кислоты реакцией между SO_3 и HCl, лежащей в основе современных технических способов получения хлорсульфоновой кислоты:

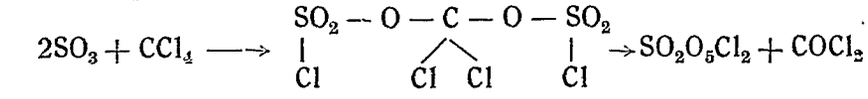
$$SO_3 + HCl \rightarrow SO_2(OH)Cl$$

Этим же автором было сделано наблюдение, что SO_2, Cl_2 и пары воды в присутствии нагретой платиновой черни дают хлорсульфоновую кислоту:

$$SO_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow SO_2(OH)Cl + HCl$$

[1] Англ. патент 309042; С. II,2287 (1929); 311885, Chem. Abstr., *24*, 932 (1930); 346945 (1930); герм. патент 551199 (1927); Chem. Abstr., *26*, 4408 (1932).
[2] Герм. патент 532877; С. 1. 428 (1932),
[3] Nachr. Dtsch. Pflanzenschutzdienst, № 2, стр. 2; (1931), С. II, 617 (1931).

В 1869 г. Шютценбергер изучал взаимодействие CCl_4, SO_3 и H_2SO_4. Механизм протекающей при этом реакции, как теперь можно считать установленным [1], заключается в следующем: из SO_3 и CCl_4 сначала образуется прочное до температуры 70° соединение, которое затем при нагревании распадается с образованием фосгена и пиросульфурилхлорида [2]:



$$2SO_3 + CCl_4 \longrightarrow SO_2{-}O{-}C(Cl_2){-}O{-}SO_2Cl \rightarrow SO_2O_5Cl_2 + COCl_2$$

В присутствии же серной кислоты реакция идет с образованием хлорсульфоновой кислоты:

$$SO_2(OH)_2 + SO_3 + CCl_4 \rightarrow 2SO_2(OH)Cl + COCl_2$$

В 1870 г. Армстронг предложил использовать реакцию между SO_3 и CCl_4 для получения фосгена; он же сделал наблюдение, что при применении вместо CCl_4 хлороформа получается смесь пиросульфурилхлорида и хлорсульфоновой кислоты:

$$2CHCl_3 + 3SO_3 \rightarrow CO + S_2O_5Cl_2 + SO_2(OH)Cl$$

Применяя для реакции с CCl_4 олеум, получают три конечных продукта: пиросульфурилхлорид, хлорсульфоновую кислоту и фосген. Эта реакция подвергалась многочисленным исследованиям, в результате которых были выработаны удобные лабораторные методы получения фосгена (см. главу о фосгене).

Хлорсульфоновая кислота из CCl_4 может быть получена и при действии серной кислоты; для этого требуются только более высокая температура (150—160°) и наличие пористых тел, например, пемзы. Однако при этом всегда образуется смесь хлорсульфоновой кислоты и пиросульфурилхлорида, так как при температурах, начиная с 130°, хлорсульфоновая кислота способна реагировать с четыреххлористым углеродом с образованием пиросульфурилхлорида [2]:

$$CCl_4 + 2SO_2OHCl \rightarrow S_2O_5Cl_2 + 2HCl + COCl_2$$

В 1871 г. Михаэлис [3] наблюдал образование хлорсульфоновой кислоты из хлористого сульфурила и воды:

$$SO_2Cl_2 + H_2O \rightarrow SO_2OHCl + HCl,$$

а также из хлористого сульфурила и серной кислоты:

$$SO_2(OH)_2 + SO_2Cl_2 \rightarrow 2SO_2OHCl$$

[1] Oddo, A. Sconza, Gazz. chim. Ital, *57*, 83 (1927).

[2] Prudhomme [C. r., *70*, 1137 (1870,]; Ann. chim. pharm., *156*, 342 (1870), исследовал взаимодействие гексахлорэтана с серным ангидридом в запаянной трубке при 150°. Полученный продукт реакции кипел при 140° и рассматривался автором как пиросульфурилхлорид. Это была, повидимому, смесь хлорсульфоновой кислоты и пиросульфурилхлорида. Из пентахлорэтана и пиросерной кислоты получаются хлорсульфоновая кислота и дихлорацетилхлорид: $C_2HCl_5 + H_2S_2O_7 \rightarrow CHCl_2COCl + SO_2OHCl$, [герм. патент 362748 (1920)].

[3] Odling Gmelings Handbuch, I, стр. 169.

Последняя реакция не утратила значения и для настоящего времени, так как хлористый сульфурил является техническим продуктом, легко получающимся из SO_2 и Cl_2. Получение хлорсульфоновой кислоты по этому методу рекомендуется проводить в присутствии катализатора [1].

Хлорсульфоновая кислота в смеси с SO_3 получается, повидимому, и из пиросульфурилхлорида и серной кислоты [2]:

$$S_2O_5Cl_2 + H_2SO_4 \rightarrow SO_3 + 2SO_2OHCl$$

Однако это нуждается еще в проверке.

Техническое получение хлорсульфоновой кислоты

В настоящее время хлорсульфоновая кислота получается технически исключительно из серного ангидрида и хлористого водорода. Вполне естественно, что такой способ производства хлорсульфоновой кислоты мог появиться и развиться только тогда, когда серный ангидрид стал доступным техническим продуктом.

До восьмидесятых годов прошлого столетия серная кислота в технике получалась исключительно по камерному методу, дающему, как известно, серную кислоту крепостью в 62—66° Bé (82—96% H_2SO_4) даже после упаривания.

Дымящая серная кислота — олеум или так называемая «нордгаузенская» кислота готовилась тогда абсорбцией серной кислотой серного ангидрида (SO_3), получающегося прокаливанием сернокислых солей железа, извлекаемых водой из выветренных так называемых купоросных сланцев. Эти сланцы до выветривания содержат до 10% железного колчедана. Химизм происходящих при этом процессов следующий:

а) при выветривании сланцев:

$$FeS \xrightarrow[\text{воздуха}]{\text{кислород}} FeSO_4 \text{ и } Fe_2(SO_4)_3$$

б) при прокаливании:

$$2FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$$

Остаток от прокаливания «caput mortoom» шел на изготовление красной краски — железного сурика.

Тогда этот способ получения серного ангидрида, а отсюда также и крепкой серной кислоты и олеума вполне удовлетворял потребителя. Но когда развивающаяся анилокрасочная промышленность стала предъявлять спрос на концентрированную серную кислоту и олеум для процессов нитрования, сульфирования и окисления, а также одновременно с этим встал вопрос о регенерации олеума из сернистого ангидрида, выделяющегося при окислении серной кислотой нафталина (получаемый окислением нафталина фталевый ангидрид требовался для получения индиго), возникла потребность разработки новых методов получения концентрированной серной кислоты и высокопроцентного олеума.

При этом вспомнили о первых работах по каталитическому окислению сернистого ангидрида в серный, произведенных П. Филлипсом младшим еще в 1832 г. Эти работы показали, что в присутствии платиновой проволоки или платиновой черни это вполне достижимо. Работа Г. Магнуса в 1832 г. подтвердила данные Филлипса.

[1] Америк. патент 1554870; С., I, 757 (1926).

[2] K. Dachlauer, герм. патент 543758 (1932).

В 1875 г. К. Винклер указал на технические основы каталитического окисления сернистого ангидрида в серный, причем сернистый ангидрид брался из газов, получаемых при обжигании пирита, а в качестве катализатора применялся платинированный асбест. Технически этот способ разработал Р. Книч в девяностых годах прошлого столетия. Таким образом проблема, поставленная анилокрасочной промышленностью, была разрешена, и в настоящее время серный ангидрид и олеум получаются исключительно по методу каталитического окисления сернистого ангидрида.

С тех пор, как серный ангидрид стал массовым продуктом основной химической промышленности, собственно и начинается история технологии хлорсульфоновой кислоты. Последняя получается действием сухого хлористого водорода на серный ангидрид — твердый, газообразный или же растворенный как в серной кислоте (олеум), так и в самой хлорсульфоновой кислоте.

В 1891 г. возникло заводское производство хлорсульфоновой кислоты как исходного материала для сахаринового производства. Лабораторные приемы такого получения хлорсульфоновой кислоты были уже к тому времени разработаны и изучены.

Наиболее удобным лабораторным методом получения хлорсульфоновой кислоты до сих пор остается метод, предложенный еще в 1878 г. и заключающийся в том, что высокопроцентный олеум насыщается сухим хлористым водородом; образующаяся при этом хлорсульфоновая кислота затем отгоняется [1].

По методу Saccharinfabrik A. G.[2] хлорсульфоновая кислота получается непрерывным пропусканием сухого хлористого водорода (HCl) и газообразного серного ангидрида в готовую хлорсульфоновую кислоту или пропусканием хлористого водорода в охлажденный раствор серного ангидрида в хлорсульфоновой кислоте.

Серный ангидрид получается путем отгонки из олеума, или же применяются непосредственно газы контактных установок сернокислотного производства, содержащие около 7% серного ангидрида [3].

Американский патент [4] предлагает процесс получения хлорсульфоновой кислоты из SO_3-газа и HCl-газа проводить следующим образом:

SO_3-газ и HCl-газ вводятся раздельно в смеситель. После этого образующаяся хлорсульфоновая кислота, газы и пары пропускаются в одном направлении по длинному трубопроводу. Получающаяся хлорсульфоновая кислота собирается затем в приемник.

Метод получения хлорсульфоновой кислоты из твердого серного ангидрида и сухого хлористого водорода заключается в следующем [5]:

Твердый серный ангидрид помещается в чугунные аппараты, куда затем пропускается сухой хлористый водород. Реакционная смесь быстро разогревается, серный ангидрид плавится, а также растворяется в образующейся хлорсульфоновой кислоте, так что практически реакция идет между растворенным серным ангидридом и газообразным хлористым водородом.

Метод этот неудобен, так как приходится размельчать дымящий

[1] H. Beckurts u. Otto, B., *11*, 2058 (1878).
[2] Герм. патент 228424 (1909).
[3] Герм. патенты 160102 и 228424 (1909).
[4] T. L. Briggs, америк. патент 1422335 (1922); C. IV, 699 (1922).
[5] Ullmans, Enzyklopädie d. technisch. Chemie, II, 348 (1932).

на воздухе, обугливающий многие органические вещества серный ангидрид.

В. Кольб [1] подробно описал установку получения хлорсульфоновой кислоты по методу абсорбции HCl-газа, отходящего с сульфатных печей, 20-процентным олеумом в колоннах, работающих по принципу противотока, с последующей отгонкой хлорсульфоновой кислоты от серной кислоты в дестиллере особой конструкции. Эта установка выдавала в день до 3 *т* хлорсульфоновой кислоты.

Технологический процесс осуществляется следующим образом:

Абсорбция хлористого водорода, предварительно осушенного серной кислотой, а если нужно и очищенного от мышьяка, проводится в керамиковых колоннах, имеющих высоту 6 *м* и диаметр 1 *м*. В качестве насадки в колоннах применяются стеклянные, продырявленные насквозь шары. Таких колонн, включенных последовательно, ставится в систему четыре. Газы, прошедшие последовательно все четыре колонны, дополнительно еще проходят колонну, орошаемую свежим олеумом для окончательного удаления из отходящих в атмосферу газов хлористого водорода и паров хлорсульфоновой кислоты.

HCl-газ предварительно высушивается в таких же точно колоннах, орошаемых моногидратом. Насадкой в этих колоннах, однако, служат не стеклянные шары, так как возможно их загрязнение шламом из моногидрата, а керамиковые кольца Рашига. Газ вводится и уводится из колонн через штуцеры диаметром 300 *мм*; трубопровод, подводящий и отводящий хлористый водород, состоит из керамиковых труб диаметром 330 *мм* и длиной 1300 *мм* при толщине стенки 25 *мм*.

Колонны сверху закрыты крышками, и в верхней части их имеются приспособления для разбрызгивания кислот. Снизу находится отвод для кислот в приемник. Приемники чугунные емкостью 1 $м^3$. Краны керамиковые диаметром 100 *мм*. Кислоты на орошение подаются сжатым воздухом (не ниже 3,5 *ат*) или центробежными насосами; в последнем случае необходимо иметь резервные насосы.

Хлористый водород поступает из механических сульфатных печей, подающих ровный ток газа. HCl-газ высушивается путем промывки его серной кислотой на колоннах высотой 6 *м* и диаметром 1,25 *м*, а затем промывается еще на двух последовательно соединенных колоннах (высота 6 *м*, диаметр 0,8 *м*) соляровым маслом ($d = 0{,}860$) для удаления мышьяка. После этого HCl-газ поступает в фильтр. Потери соляровой масла составляют 0,5 *кг* на 100 *кг* HCl-газа.

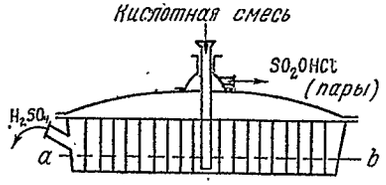
Высушенный, а если нужно, то и очищенный от мышьяка, газ после фильтра поступает в керамиковый сосуд емкостью в 1 $м^3$, в котором с помощью смотровых стекол производится контроль тока HCl-газа. Газ не должен содержать в себе конденсата. У этого же аппарата имеется задвижка, с помощью которой производится регулирование подачи HCl-газа на производство хлорсульфоновой кислоты

Имеется также приспособление для взятия проб газа в аппарат Орса. Для производства 3 *т* хлорсульфоновой кислоты расходуется 1 *т* HCl-газа и 2 *т* серного ангидрида (соответственно 10 *т* 20-про-

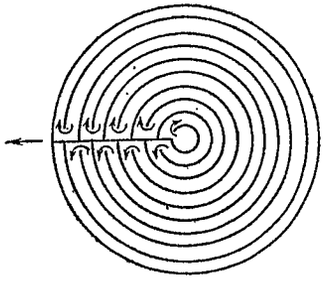
[1] W. Kolb, Metallbörse, *17*, 2553—54; 2666—68; 2722—23; 2778—79; 2833—34 (1927).

центного олеума). Чтобы дать такое количество HCl-газа, сульфатные печи должны выдавать в день до 6 *т* сульфата.

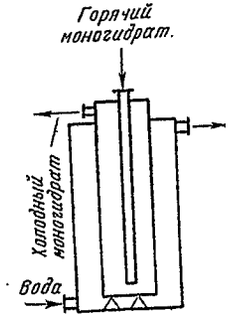
Кислотная смесь (хлорсульфоновая кислота и моногидрат), получающаяся в абсорбционных колоннах, собирается в 15-тонный сборник, откуда эта смесь забирается центробежным насосом и подается на дестилляцию.



Дестиллер, в котором происходит отгонка хлорсульфоновой кислоты от моногидрата, представляет собой чугунную чашу (диаметр 2 *м*) с плоским дном, высотой 200 *мм*, толщина стенок 40 *мм*. Внутри чаши



Фиг. 66. Чаша-дестиллер для отгонки хлорсульфоновой кислоты от моногидрата. Стрелки указывают движение кислотной смеси в чаше.



Фиг. 67. Холодильник для моногидрата.

имеется спиралеобразный жолоб, образованный перегородками, идущими параллельно стенкам чаши. Кроме того, от края до середины чаши имеется перегородка. Смесь хлорсульфоновой кислоты с моногидратом подается в центр чаши, а затем движется по жолобу, обеспечивающему наиболее длинный путь движения кислотной смеси. Этим достигается более полное удаление хлорсульфоновой кислоты. Через выливное отверстие, имеющееся возле разделительной стенки чаши, сливается моногидрат, совершенно уже не содержащий хлорсульфоновой кислоты.

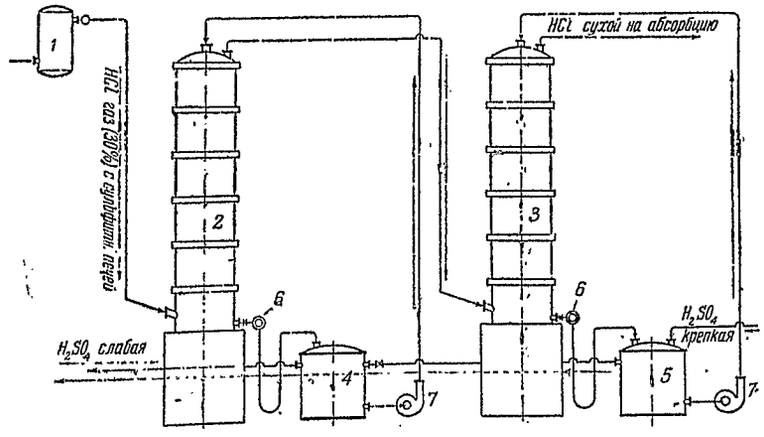
Расположение жолобов, перегородки и движение кислоты (показано стрелками) видно из схемы чаши-дестиллера (фиг. 66).

На крышке дестиллера имеется штуцер (диаметр — 250 *мм*) со шлемом для отвода паров хлорсульфоновой кислоты в холодильник-конденсатор. Не сконденсировавшиеся пары поступают во второй холодильник-конденсатор, а из последнего идут по трубе (диаметр — 25 *мм*) на четвертую колонну, где промываются олеумом.

Моногидрат из дестиллера поступает в холодильник с кожухом высотой 1,25 *м* и диаметром 500 *мм*. Материал холодильника — ковкое железо. Размеры холодильника: высота 1 *м*, диаметр 300 *мм*; через крышку проходит труба диаметром 70 *мм*, не доходящая до дна на 300 *мм*. По этой трубе поступает моногидрат из дестиллера. В кожухе циркулирует холодная вода, охлаждающая моногидрат через стенки (фиг. 67).

Холодильник для моногидрата требует тщательного наблюдения. Необходимо все время следить за тем, чтобы вода, вытекающая из холодильника, не была кислой; кислотность воды будет сигнализировать о том, что холодильник требует немедленной замены или ремонта.

Моногидрат после отгонки хлорсульфоновой кислоты содержит обычно около 0,2% HCl. Если содержание HCl бывает бо́льшим, то его удаляют продуванием воздуха. От переработки 10 *т* 20-процентного олеума получается 8,3 *т* моногидрата.



Фиг. 68. Схема осушки хлористого водорода крепкой серной кислотой.

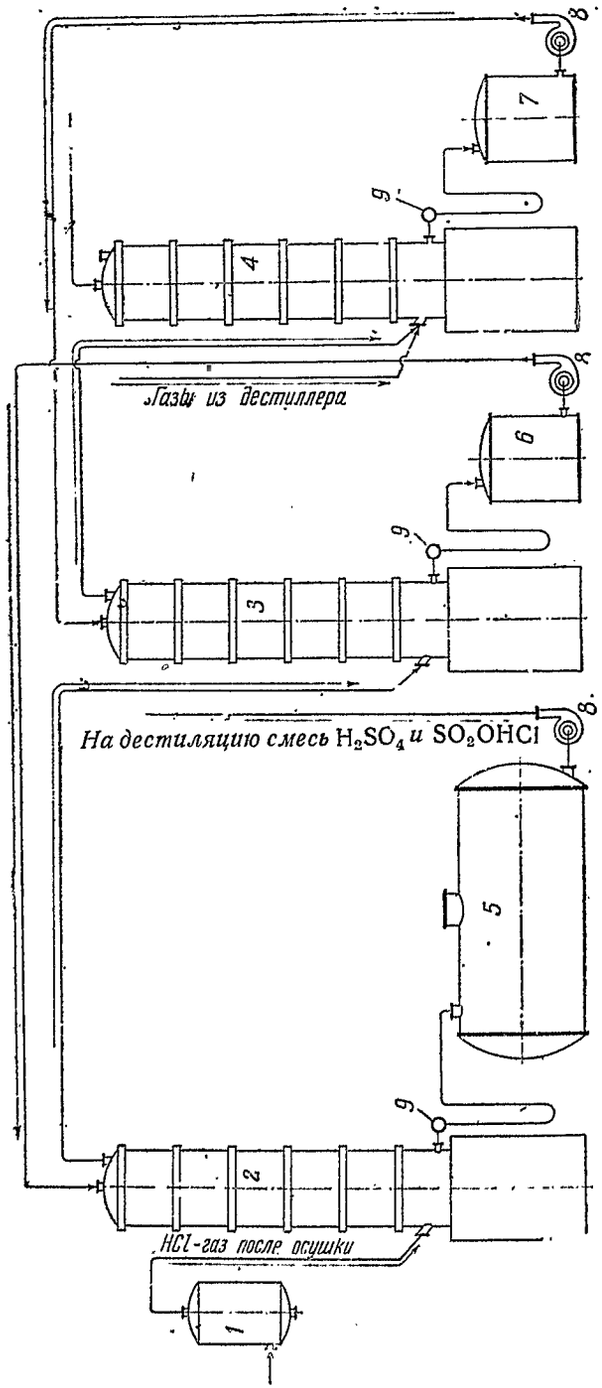
1—фильтр, *2*, *3*—колонны для осушки, орошаемые серной кислотой, *4*—приемник для разбавленной серной кислоты, *5*—приемник для крепкой серной кислоты, *6*—смотровые фонари, *7*—насосы.

Схема производства хлорсульфоновой кислоты представлена на фиг. 68 и 69. Дестилляция на схемах не показана.

Хлорсульфоновая кислота может получаться и из газообразных [1] хлористого водорода, поступающего с сульфатных печей, и серного ангидрида, идущего непосредственно с контактных аппаратов сернокислотного производства. Хлористый водород и SO_3-газ вводятся непрерывно в колонну, орошаемую хлорсульфоновой кислотой, причем серный ангидрид подается в верхнюю часть колонны, а хлористый водород вводится ниже; это вызывается тем, что серный ангидрид хорошо растворяется в хлорсульфоновой кислоте и в растворенном состоянии стекает по насадке навстречу поднимающемуся хлористоводородному газу, который, реагируя с серным ангидридом, дает хлорсульфоновую кислоту.

Естественно, что и здесь, как и в первом случае, хлористый водород должен быть предварительно осушен, так как в противном случае влага, находящаяся в хлористоводородном газе, будет обуслов-

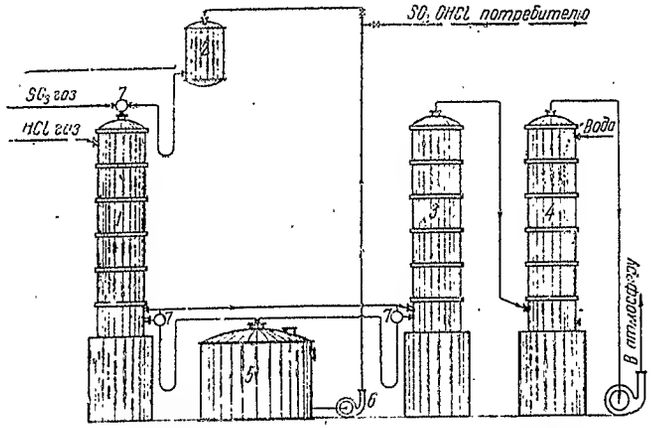
[1] Герм. патенты 160102 и 228424 (1909).



Фиг. 69. Схема производства хлорсульфоновой кислоты из олеума и хлористого водорода.

1—фильтр, 2, 3, 4—колонны, 5—сборник кислотной смеси (серная кислота + хлорсульфоновая кислота), 6, 7—приемники для кислот с колонн 3 и 4, 8—центробежные насосы, 9—смотровые фонари.

ливать присутствие примеси серной кислоты, т. е. будет давать большой процент неотгоняемого остатка (см. ниже стандарт на хлорсульфоновую кислоту). Здесь приходится также считаться с большим количеством инертных газов, уходящих из колонны и уносящих с собой как пары хлорсульфоновой кислоты, так и серный ангидрид и хлористый водород. Присутствие большого количества инертных газов неизбежно, так как хлористый водород, получающийся как отход с механических сульфатных печей, содержит максимум только 30 — 35% хлористого водорода, а газы, содержащие серный ангидрид, идущие с контактных аппаратов сернокислотного производства, могут содержать только около 7% серного ангидрида.



Фиг. 70.

1—реакторная колонна, 2—напорный бачок, 3 — колонна, 4—колонна для промывки водой отходящих газов, 5—приемник для хлорсульфоновой кислоты, 6—центробежный насос, 7—смотровые фонари, 8 — эксгаустер.

Кроме того, унос с отходящими из колонны газами зависит в значительной степени от температуры отходящих газов, нагревающихся за счет реакции между серным ангидридом и хлористым водородом.

Достигнуть того, чтобы газы из абсорбционной колонны уходили при более или менее низкой температуре, можно, очевидно, орошением колонн холодной хлорсульфоновой кислотой и удлинением пути промывки газа хлорсульфоновой кислотой. Последнее легко достигается увеличением числа абсорбционных колонн. Применение охлаждения колонн связано с конструктивными затруднениями.

Схема этого процесса представлена на фиг. 70.

В случае проведения процесса получения хлорсульфоновой кислоты из HCl-газа и серного ангидрида, растворенного в хлорсульфоновой кислоте, возникает необходимость предварительного получения раствора SO_3 в хлорсульфоновой кислоте. Это достигается установкой колонн непрерывного действия, работающих по принципу противотока. Газы, содержащие SO_3, подаются непрерывно в низ первой по ходу газа колонны, а затем последовательно проходят во вторую такую же колонну, а если нужно, то и в третью.

Хлорсульфоновая кислота, предназначенная для растворения серного ангидрида, движется в этих колоннах в направлении, обратном движению газов. Полученный таким образом раствор серного ангидрида в хлорсульфоновой кислоте направляется или на получение хлорсульфоновой кислоты путем насыщения его сухим хлористым водородом в колоннах, работающих по принципу противотока, или может быть выдан в качестве готовой дымовой смеси.

Что же касается оптимальных температурных условий при проведении реакции между серным ангидридом и хлористым водородом небезынтересны указания о том, что хлорсульфоновая кислота, полностью насыщенная хлористым водородом, после некоторого хранения содержала свободный SO_3 и снова поглощала некоторое количество HCl [1]. Это можно, повидимому, объяснить разложением хлорсульфоновой кислоты по схеме: $SO_2OHCl \rightarrow SO_3 + HCl$, причем хлористый водород, как вещество, нерастворимое в хлорсульфоновой кислоте, переходит в газообразную фазу, а серный ангидрид остается растворенным в хлорсульфоновой кислоте. Было также установлено, что хлорсульфоновая кислота, полученная при температуре 30° из газообразного HCl и SO_3, растворенного в хлорсульфоновой кислоте, содержала 12% пиросульфурилхлорида, образовавшегося, повидимому, по реакции:

$$2SO_2OHCl + SO_3 \rightarrow S_2O_5Cl_2 + H_2SO_4$$

Интересным здесь также оказалось и то, что пиросульфурилхлорид и серная кислота, присутствующие в хлорсульфоновой кислоте, при стоянии этой смеси в течение нескольких дней (а при нагревании выше 70° сразу) вновь образуют SO_2OHCl и SO_3. Для того чтобы воспрепятствовать реакции между SO_3 и хлорсульфоновой кислотой, рекомендуется проводить реакцию сначала при возможно низких температурах (лучшее поглощение HCl), а заканчивать ее при повторном насыщении смеси хлористым водородом при температуре около 75° и ни в коем случае не выше 100°, так как при этой температуре хлорсульфоновая кислота уже заметно диссоциирует на SO_3 и HCl.

Последнее утверждение иллюстрируется следующими данными. Образец хлорсульфоновой кислоты при перегонке в вакууме при 15—20 *мм* оставлял 1,85% серной кислоты; после двухчасового нагревания при 100° этот образец оставлял уже 2,43% серной кислоты, а после двухчасового кипячения с обратным холодильником остаток H_2SO_4 был уже равным 4,97%.

Следует помнить, что установить наличие в хлорсульфоновой кислоте пиросульфурилхлорида аналитическим путем почти невозможно (равные температуры кипения и почти равное процентное содержание хлора и серы). Разделить их можно или вымораживанием (температура замерзания соответственно минус 80° и минус 40°), или путем разложения хлорсульфоновой кислоты 50-процентной серной кислотой и отделением нерастворимого в серной кислоте пиросульфурилхлорида.

В СССР техническая хлорсульфоновая кислота должна удовлетворять требованиям стандарта ОСТ 367, содержание которого следующее:

А. Определение

Хлорсульфоновой кислотой технической называется тяжелая дымящая на воздухе жидкость, окрашенная в различные оттенки, от желтого до коричневого цвета, и получаемая присоединением хлористого водорода к серному ангидриду.

Б. Технические условия

а) При нормальном давлении в пределах 148—156° С хлорсульфоновой кислоты должно перегоняться по весу не менее 92%.
б) Удельный вес при 20° С 1,720—1,770.
в) Содержание хлорсульфоновой кислоты не менее 92%.
г) Нелетучего остатка по весу не более 7%.

[1] Dachlauer, герм. пат. 543758 (1932)

В. Упаковка и маркировка

Хлорсульфоновую кислоту сдают в железных бочках, герметически закупоренных ввинтными пробками с асбестовой прокладкой; емкость бочек не более 250 *л*. Свободный объем тары должен быть не менее 5%.

Перед каждым наливом бочки испытывают гидравлически на давление. На каждой бочке должно быть указано: наименование завода, название продукта, вес брутто и нетто, ОСТ 367 и слова «обращаться с осторожностью».

Г. Правила приемки

а) Отбор проб

1. Среднюю пробу отбирают сифоном на месте производства от 10% общего числа мест подлежащей сдаче партии. При партиях менее 50 мест пробы отбирают от большего процента мест, но не свыше чем от 50%.

2. Взятые пробы одинакового объема смешивают и разливают в три чистые и сухие склянки емкостью по 500 $см^3$ каждая, с притертыми пробками; пробки заливают парафином или воском.

3. Склянки запечатывают печатями поставщика и покупателя. Одна склянка остается у поставщика на случай экспертного анализа. Выбор лабораторий для экспертного анализа устанавливается соглашением сторон. Пробы сохраняют в лабораторном помещении при средней комнатной температуре (15 — 20° С) не более трех месяцев.

Методы испытаний

1. Перегонка и определение нелетучего остатка. Нелетучий остаток определяют взвешиванием колбы до и после перегонки.

От 100 до 150 $см^3$ хлорсульфоновой кислоты разгоняют в вытяжном шкафу на асбестовой сетке из предварительно взвешенной вюрцевской колбы емкостью в 250—300 $см^3$. Холодильником служит стеклянная трубка диаметром 15—20 *мм* и длиной не менее 40 *см*. Для укрепления термометра и отводной трубки колбы применяют пробки из асбестового шнура.

2. Удельный вес определяется в вытяжном шкафу при температуре 20° пикнометром емкостью в 25—50 $см^3$ или ареометром, с точностью не менее 0,001. В первом случае удельный вес определяют по формуле:

$$d = \frac{a - b}{c - b},$$

где a — вес пикнометра с хлорсульфоновой кислотой при 20° С,
b — вес пустого пикнометра,
c — вес пикнометра с дестиллированной водой при 20° С.

3. Содержание хлорсульфоновой кислоты[1] определяют по содержанию хлора. Подсчет хлорсульфоновой кислоты в процентах производят по формуле:

$$\text{Содержание хлоросульфоновой кислоты} = \frac{n}{30{,}43}\,100,$$

где n — процент содержания хлора.

Содержание хлора определяют следующим образом: в маленькую сухую плоскодонную пробирку наливают около 2—3 $см^3$ хлорсульфоновой кислоты и закрывают пробкой, в отверстие которой вставлена пипетка, сделанная из отрезка стеклянной трубки; один конец этой трубки оттянут и погружен в жидкость, другой конец, снабженный отрезком каучуковой трубки, закрыт стеклянной палочкой. Пробирку ставят в стаканчик и взвешивают на аналитических весах.

[1] Подробное описание методов анализа хлорсульфоновой кислоты и критические замечания к этим методам см. Берль-Лунге, Химико-технические методы исследования» т. II, ч. 1, вып. II, стр. 225, ОНТИ, 1937. Ср. также, Берль-Лунге, Справочник по основной химической промышленности, стр. 296, Химтеоретиздат, 1937.

После этого в колбу наливают около 100—150 *см*³ дестиллированной воды и осторожно, избегая разбрызгивания, вносят в нее из пипетки, каплями, 0,2—0,25 *г* хлорсульфоновой кислоты. Колбу тотчас же закрывают пробкой и оставляют спокойно стоять до тех пор, пока в колбе не исчезнет туман, на что требуется около получаса. Стаканчик с пробиркой, пипеткой и веществом взвешивают вторично и по разности узнают навеску хлорсульфоновой кислоты. Навески хлорсульфоновой кислоты можно брать в ампулке (см. выше); последнюю разбивают в колбе с водой. Затем к водному раствору в эрленмейеровской колбе приливают из бюретки 25—30 *см*³ и 0,1 *N* раствора азотнокислого серебра, 2 *см*³ насыщенного раствора железно-аммиачных квасцов и титруют обратно избыток серебра раствором роданистого аммония. 1 *см*³ 0,1 *N* раствора $AgNO_3$ соответствует 0,003545 *г* хлора.

Материал для аппаратуры, тара и транспорт хлорсульфоновой кислоты

Материалом для аппаратуры при получении хлорсульфоновой кислоты может служить: для колонн и трубопроводов, по которым проходят газы, содержащие HCl, — керамика, свинец; приемники, напорные бачки, монтежю для хлорсульфоновой кислоты, олеума, моногидрата и растворов серного ангидрида в хлорсульфоновой кислоте могут изготовляться из чугуна или железа.

Сама хлорсульфоновая кислота, растворы серного ангидрида в хлорсульфоновой кислоте и серная кислота могут подаваться на орошение колонн и в напорные бачки разливочного отделения с помощью сжатого воздуха или перекачиваться центробежными насосами, изготовленными из специальных кислотоупорных материалов. Для этого лучше всего, повидимому, годятся так называемые бессальниковые насосы [1]. Сальники, как известно, являются наиболее узким местом в работе насосов.

Так как хлорсульфоновая кислота и растворы серного ангидрида в хлорсульфоновой кислоте при обыкновенной температуре в отсутствии влаги на железо не действуют, то тарой для этих материалов являются железные бочки и цистерны.

Имеется патентное указание [2] на то, что такие вещества, как серный ангидрид, хлорсульфоновая кислота (хлористый сульфурил и тионилхлорид $SOCl_2$) могут находиться в аппаратуре или таре, выложенных изнутри алюминием или некоторыми сплавами, содержащими алюминий.

При наполнении тары хлорсульфоновой кислотой следует следить за тем, чтобы тара была совершенно сухой; в противном случае дело может кончиться взрывом, что и произошло на одном из заводов Германии [3]. Следует помнить о чрезвычайно бурной реакции между хлорсульфоновой кислотой и водой.

3. ХЛОРИСТЫЙ СУЛЬФУРИЛ SO_2Cl_2

Хлористый сульфурил обладает свойствами слабого дымообразователя. Его общая маскирующая способность по американским данным характеризуется цифрой 1200; как дымообразователь он несколько уступает хлорсульфоновой кислоте, но значительно превосходит треххлористый мышьяк. Кроме того, хлористый сульфурил обладает ядовито-удушающим действием, поэтому во время империалистической войны 1914—1918 гг. были попытки применения его в качестве отравляющего вещества в артхимснарядах. Токсичность его, повидимому, невелика. Смертельная концентрация для животных 2—3 *мг/л* при экспозиции 30 минут.

Хлористый сульфурил является вполне доступным продуктом современной химической технологии. Сырьем для его получения являются сернистый ангидрид (SO_2) и хлор.

Физические свойства. Хлористый сульфурил (сульфурил-хлорид, полный хлорангидрид серной кислоты) — бесцветная, слабо дымящая на воздухе жидкость; удельный вес $d_4^0 = 1{,}70814$ [1]; $d_4^{20} = 1{,}6674$ [2]; температура кипения 69,3°. Температура замерзания хлористого сульфурила точно не определена; в литературе имеются следующие указания: минус 68° (Walden), минус 46° (Trautz) и минус 54,1° (Van der Goot).

Скрытая удельная теплота испарения хлористого сульфурила 52,4 *кал/г* по Ожье [3] и 49,4 *кал* по Траутцу [4], или соответственно 7080 и 6670 *кал/г · мол*, откуда константа Трутона $\frac{\lambda}{T} = 20{,}7$ (беря $\lambda = 7080$), что указывает на то, что молекулы жидкого хлористого сульфурила не ассоциированы.

Упругость паров хлористого сульфурила в зависимости от температуры имеет значения, приведенные в табл. 119.

Таблица 119

Температура в °C	*p мм* Hg	Температура в °C	*p мм Hg*
—78	0,2	49,96	385,6
0	40,92	52,0	414,9
18	95,2	54,08	448,2
34,73	209,6	56,19	485,1
36,49	226,7	58,21	520,7
38,01	242,0	60,09	555,9
40,13	263,9	62,30	602,5
42,15	286,3	64,17	640,4
44,28	310,0	66,25	685,3
46,49	335,2	68,19	731,4
48,11	359,4	69,62	766,9

Средняя удельная теплоемкость жидкого хлористого сульфурила между +15° и +63° равна 0,233 *кал/г*.

Удельная теплоемкость (C_p) паров хлористого сульфурила при постоянном давлении равна 0,115, откуда молекулярная теплоемкость равна 15,525 *кал* (Trautz).

Его теплота образования из элементов:

$$S_{тв} + O_{2_{газ}} + Cl_{2_{газ}} \rightarrow SO_2Cl_{2_{жидк}} + 89{,}540 \text{ (Ожье)}$$

или 89,780 (Thomsen);

[1] К. А. Поляков, Аппаратура для охлаждения и подъема серной и азотной кислот, ОНТИ, 1934.
[2] Франц. патент 757719 (1933); C., I, 2637 (1934).
[3] W. Kolb, Metallbörse, *17*, 2553, 2666, 2722, 2778, 2833 (1927).

[1] F. E. Thorpe, Soc., *37*, 141 (1880).
[2] B. Pawlewski, B., *30*, 765 (1897).
[3] Ogier, C. r., *94*, 82 (1882).
[4] Trautz и др., Ztschr. Elektroch., *14*, 27 (1908).

Теплота образования при синтезе:

$$SO_{2_{газ}} + Cl_{2_{газ}} \rightarrow SO_2Cl_{2_{жидк}} + 18{,}700\ кал/мол.$$

Коэфициент преломления $n = 1{,}44375$.

При нагревании SO_2Cl_2 диссоциирует:

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$$

Эта диссоциация имеет место и под влиянием света даже на холоду, так что при хранении в стеклянной посуде сначала совершенно бесцветный хлористый сульфурил постепенно окрашивается выделяющимся хлором в желтый цвет. При нагревании до 200° диссоциация на SO_2 и Cl_2 полная (Trautz).

Хлористый сульфурил растворяет хлор в 70-кратном количестве по объему, а SO_2 — в 308-кратном количестве.

Химические свойства хлористого сульфурила. Химические свойства хлористого сульфурила зависят, во-первых, от его хлорангидридного характера (полный хлорангидрид серной кислоты) и, во-вторых, от легкости диссоциации молекулы хлористого сульфурила согласно уравнению:

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$$

Холодной водой, а также водой комнатной температуры хлористый сульфурил разлагается медленно, причем наблюдается ступенчатый гидролиз с промежуточным образованием хлорсульфоновой кислоты согласно следующим уравнениям [1]:

$$\begin{array}{l} SO_2Cl_2 + H_2O \rightarrow SO_2OHCl + HCl \\ SO_2OHCl + H_2O \rightarrow SO_2(OH)_2 + HCl \\ \hline SO_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl \end{array}$$

Кинетика реакции гидролиза изучалась Каррара и Цаппеляри [2]. В присутствии иода гидролиз резко ускоряется [3], точно так же, как в присутствии активированного угля [4]. В литературе имелось указание, что хлористый сульфурил с водой при 0° образует кристаллический гидрат состава $SO_2Cl_2 \cdot 15H_2O$, плавящийся с сильным разложением [5] при 20°; однако при проверке это пока не подтвердилось [6].

Хлористый сульфурил обладает сильным хлорирующим действием, особенно в присутствии катализаторов. Так, например, в присутствии хлористого алюминия уже при обыкновенной температуре SO_2Cl_2 хлорирует серу с образованием S_2Cl_2 и SCl_2 [7]. Это, повидимому, объясняется существованием следующей обратимой реакции:

$$AlCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows AlCl_3 \cdot SO_2 + Cl_2 \text{ (Ruff)}$$

[1] A. Michaelis, Jahresber, 1870, 233, 281; F. Clausnitzer, A., *196*, 265 (1879).
[2] Atti Linc. (5), *3*, 190 (1894).
[3] Thomsen, Thermoch. Untersuchungen, *2*, 311.
[4] H. Dannell, Ztschr. angew. Chem., 1553 (1926).
[5] A. Baeyer u. Villiger, B., *34*, 736 (1901).
[6] Carrara, Gazz. chim. Ital., *31*, I, 450 (1901).
[7] O. Ruff, B., *34*, 1749, 3509 (1901).

В отсутствии же катализатора хлористый сульфурил действует на серу только при нагревании в запаянной трубке при 200°. Иод в присутствии $AlCl_3$ также хлорируется хлористым сульфурилом с образованием JCl и JCl_3. Фосфор [1] при нагревании хлорируется до PCl_3:

$$2P + 3SO_2Cl_2 \rightarrow 2PCl_3 + 3SO_2$$

Сурьма хлорируется хлористым сульфурилом энергично, мышьяк — медленно [1, 2].

При обыкновенной температуре сухой хлористый сульфурил на железо почти не действует. Однако при нагревании в запаянной трубке при 150° он очень энергично хлорирует железо, ртуть и даже платину. Цинк, серебро, кадмий не подвергаются действию хлористого сульфурила даже при 300°. В присутствии влаги хлористый сульфурил сильно корродирует железо.

На окиси металлов, как правило, хлористый сульфурил при обыкновенной температуре не действует, но осажденные окиси ртути и перекись свинца переводятся им в хлориды и сульфаты [3], а при избытке SO_2Cl_2 образуется даже и SO_3 [4]. HBr разлагается хлористым сульфурилом с образованием SO_2, HCl и Br_2:

$$2HBr + SO_2Cl_2 \rightarrow 2HCl + SO_2 + Br_2$$

Еще энергичнее реакция идет с HJ, причем SO_2 восстанавливается до серы [5].

Сероводород при нагревании с хлористым сульфурилом в запаянной трубке разлагается, причем образуется SO_2, HCl и S, а при более высоких температурах и S_2Cl_2:

$$SO_2Cl_2 + H_2S \rightarrow 2HCl + S + SO_2,$$
$$2SO_2Cl_2 + 2H_2S \rightarrow 2HCl + S_2Cl_2 + 2SO_2.$$

С аммиаком хлористый сульфурил дает сульфамид [6]:

$$SO_2Cl_2 + 4NH_3 \rightarrow SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

наряду с трисульфамидом $NH(SO_2NH)_2SO_2$ и имидосульфамидом $NH(SO_2NH_2)_2$ и, вероятно, и с сульфамелидом [7]. При избытке аммиака образуется преимущественно имидосульфамид и соединение с длинной цепью, составленной группами $-NH-SO_2-$ [8].

В органической химии хлористым сульфурилом часто пользуются для хлорирования, для замены гидроксильных групп на хлор, а также

[1] K. Neumann u. P. Köchlin, B., *15*, 416, 768 (1882); *16* (1883).
[2] O. Ruff, B., *34*, 1749 3509 (1901).
[3] E. Spelta, Gazz. chim. Ital., *34*, I, 262 (1904).
[4] H. B. North, Am. Soc., *32*, 184.
[5] A. Besson, C. r., *122*, 467 (1896).
[6] V. Regnault, C. r., *7*, 895 (1839); J. prakt. Chem., *19*, 243 (1840).
[7] Traube, B., *25*, 2472 (1892); B., *26*, 610 (1893).
[8] F. Ephraim u. M. Gurewitsch, B., *43*, 138 (1910); W. Traube, B., *26*, 610 (1893).

и для получения ангидридов кислот. Приводим некоторые примеры применения хлористого сульфурила в органическом синтезе.

С помощью хлористого сульфурила можно хлорировать боковые цепи ароматических соединений, как, например, толуола, бензальдегида, цианистого бензила [1]. В присутствии катализаторов, а при более высоких температурах и без катализаторов, хлорируется и бензольное ядро [2].

При действии хлористого сульфурила на безводный ацетат натрия получается уксусный ангидрид, причем реакция протекает согласно следующим уравнениям [3]:

$$2CH_3COONa + SO_2Cl_2 \rightarrow 2CH_3COCl + Na_2SO_4$$

$$CH_3COONa + CH_3COCl \rightarrow (CH_3CO)_2O + NaCl$$

Ароматические соединения, как бензол, нафталин, антрахинон и др., дают с хлористым сульфурилом в присутствии хлористого алюминия [4] или смеси хлористого алюминия и хлористой серы [5] высокохлорированные производные.

Хлористый сульфурил предложен также в качестве контактного средства при получении ацетилцеллюлозы [6].

2-метилантрахинон хлорируется хлористым сульфурилом в отсутствии катализаторов в боковую цепь [7], а в присутствии иода образуется 1-хлор-2-метилантрахинон [8].

Получение хлористого сульфурила

Впервые хлористый сульфурил был получен Реньо в 1838 г. взаимодействием сернистого ангидрида и хлора в присутствии этилена или под влиянием солнечного света.

Обычные катализаторы, как платина [9], палладий [10] и многие другие вещества, исследованные в этой области, не вызывают реакции между SO_2 и Cl_2, повидимому, вследствие отравления катализатора хлором.

В 1873 г. в качестве катализатора этой реакции был предложен древесный уголь [11]; впоследствии оказалось, что неочищенный животный уголь действует лучше [10].

[1] Durrans, Soc. *121*, 44 (1922), Ср. E. H. Armstrong, Proc. Chem. Soc., 60, (1891).

[2] O. Silberrad, Parke, Soc. *127*, 1724, 2677 (1925). Ср. работы по хлорированию толуола с помощью хлористого сульфурила (см. главу о хлористом бензиле).

[3] Герм. патенты 244602, 63593, 151864 и 210805; англ. патент 23924; франц. патент 421249.

[4] O., Silberrad, Parke, Soc., *127*, 1724, 2677 (1925).

[5] O. Ruff, B., *34*, 1749, 3509 (1901).

[6] Англ. патент 24382 (1910); франц. патент 663268 (1928).

[7] Герм. патент 216715.

[8] F. Ullmann u. H. Binzer, B., *49*, 737 (1916).

[9] V. Regnault, Ann. chim. phys. (2) *69*, 170 (1838); *71*, 445 (1839).

[10] Trautz, Ztschr. Elektrochem., *14*, 534 (1908).

[11] L. H. F. Melsens, C. r., *76*, 92 (1873).

Специфичными катализаторами реакции являются упомянутый выше этилен, ледяная уксусная кислота [1], уксусный ангидрид [2], муравьиная кислота [3] и особенно камфара, впервые предложенная Г. Шульцем [4].

Ускоряюще действуют кетоны, эфиры, менее хорошо—альдегиды; хиноны ускоряющего действия не оказывают [5].

Имеются указания, что при применении камфары как катализатора образуется лабильная модификация хлористого сульфурила и что при перегонке полученного таким образом хлористого сульфурила получаются две фракции: первая — нестойкая, легко диссоциирующая, вторая — довольно стойкая, с постоянной температурой кипения, представляющая собой чистый сульфурил-хлорид. Эта фракция составляет до 80% всего количества [6].

Оптимум каталитического действия камфары лежит при отношении ее к хлористому сульфурилу, как 1 : 55; при отношении же ее, как 1 : 100, ее каталитическое действие равно нулю.

Реакцию между SO_2 и Cl_2 в присутствии камфары можно проводить следующим образом: камфара растворяется в жидком SO_2, затем вводится жидкий хлор [7]. Образующийся при этом хлористый сульфурил подвергается дестилляции. Метод требует жидких SO_2 и Cl_2 и вызывает необходимость работы в автоклавах (20—25 *ат*).

Более удобен метод работы с активированным углем, впервые предложенным в качестве катализатора этой реакции Л. Мельсаном [8], или с силикагелем, пропитанным раствором азотнокислых никеля или кобальта. Эти методы позволяют работать с газообразными SO_2 и Cl_2.

Так, например, в реактор загружают некоторое количество готового хлористого сульфурила и в качестве катализатора — порошкообразный активированный уголь, затем пропускают смесь SO_2 и Cl_2. Образующийся хлористый сульфурил выпускается через фильтр и поступает на дестилляцию, которая при этом способе получения не является абсолютно необходимой.

Непрерывный способ получения хлористого сульфурила описан Даннелем [9].

Наилучшим каталитическим действием обладает активированный уголь «норит» — особо обработанный древесный уголь; хорошо контактирует также и древесный уголь английских противогазов. С этим углем и была практически осуществлена реакция между SO_2 и Cl_2 [10].

Коксовый уголь американских военных противогазов катализирует реакцию значительно хуже, чем «норит» и английский уголь.

[1] L. H. F. Melsens, C. r., *76*, 92 (1873).

[2] Герм. патенты 226219 и 226218, A.-G. Anilinfabrik.

[3] H. Schulze, J. prakt. Chem., *132*, 168 (1861).

[4] H. Schulze, J. prakt. Chem., (2), *23*, 351 (1881); *24*, 168 (1881).

[5] G. Gusmano, Gazz. chim. Ital., *50*, II, 70 (1920); R. Ac. Linc. (5), *27*, II, 201 (1915).

[6] E. Terlinck, Ch. Ztg., *52*, 901, 944 (1928).

[7] Герм. патент 138531; C., I, 304 BASF (1903).

[8] L. H. F. Melsens, C. r., *76*, 93 (1873).

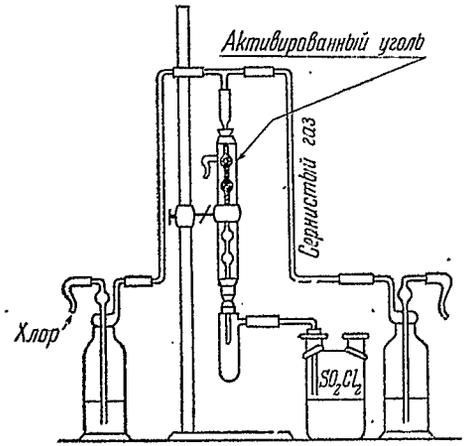
[9] H. Dannel, Ztschr. angew. Chem., 1553 (1926).

[10] Pope, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *42*, 939 (1923); англ. патент 122518 (1918).

Интересно каталитическое действие животного угля. Так, например, если неочищенный животный уголь предварительно обрабатывать хлором при 100°, то он после этого является хорошим ускорителем реакции; однако, если животный уголь подвергнуть тщательной очистке, то он утрачивает свое каталитическое действие для данной реакции [1].

Исследования показали [2], что в случае активированного угля главную каталитическую роль играет не природа угля, а метод его активирования.

Хорошо в качестве катализатора действует уголь кубиками акад. Н. Д. Зелинского, хуже—мелкий уголь № 12 [3]. Лабораторный способ получения хлористого сульфурила из газообразных SO_2 и Cl_2 в присутствии активированного угля виден из схемы (фиг. 71) и не нуждается в описании [4]. Данная лабораторная схема может быть, повидимому, положена и в основу получения хлористого сульфурила непрерывным способом в заводском масштабе.



Фиг. 71. Лабораторная установка для получения хлористого сульфурила.

4. ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ ТИТАН

Во время империалистической войны 1914—1918 гг. четыреххлористый титан применялся в качестве вещества, образующего маскирующий дым [5]. Принцип дымообразования $TiCl_4$ заключается в следующем:

Пары $TiCl_4$ (образующиеся при распылении $TiCl_4$ из соответствующего прибора), попадая в атмосферу, реагируют с влагой воздуха с образованием дымовых частиц, состоящих из продуктов различной степени гидролиза $TiCl_4$.

Вначале дымовые частички состоят из неполностью гидролизованных частичек образующегося первоначально соединения состава $TiCl_4 \cdot 5H_2O$:

$$TiCl_4 \cdot 5H_2O \rightarrow TiCl_3OH \cdot 4H_2O + HCl$$

$$TiCl_3 \cdot OH \cdot 4H_2O \rightarrow TiCl_2(OH)_2 3H_2O + HCl$$

$$TiCl_2(OH)_2 3H_2O \rightarrow TiCl(OH)_3 \cdot 2H_2O + HCl$$

[1] Trautz, Ztschr. Elektroch. *14*, 534 (1908).
[2] P. H. Mc. Kee a. C. Sals, Ind. Eng. Chem., *16*, 279, 351 (1924); Chem. Ztg., *48*, 187 (1924).
[3] В. Афремов, Ж. Х. П., 11—12, 1071—1075 (1931).
[4] Г. Рейнбольдт, Техника химического демонстрационного эксперимента, стр. 266, ОНТИ (1935).
[5] Richter, Trans. Am. Electroch. Soc., *35*, 323 (1919).

а по прошествии некоторого времени и из гидратированной титановой кислоты, как конечного продукта гидролиза:

$$TiCl(OH)_3 \cdot 2H_2O \rightarrow \underset{\text{титановая кислота}}{Ti(OH)_4 \cdot H_2O} + HCl$$

В конечном счете частички дыма, образованные в результате самостоятельного применения четыреххлористого титана, состоят из гидратированной титановой кислоты с небольшим содержанием хлористого водорода. Эти дымовые частицы имеют приблизительно следующий состав: $Ti(OH)_4 + H_2O + 0{,}5HCl$; состав этот, однако, сильно зависит как от степени влажности воздуха, так и от возраста дымовой частицы [1].

Дымообразующеее действие $TiCl_4$ значительно усиливается при одновременном выпуске из дымовых приборов четыреххлористого титана и аммиака. В этом случае в дымообразовании участвует также соляная кислота:

$$NH_3 + HCl \rightarrow \underset{\text{дым}}{NH_4Cl}$$

Способы применения $TiCl_4$ аналогичны применению четыреххлористого кремния.

Четыреххлористый титан принят в США как один из стандартных дымообразователей (наряду с растворами SO_3 в хлорсульфоновой кислоте).

Соединения титана долгое время рассматривались как производные своего рода редкого элемента. Между тем титан является одним из очень распространенных элементов.

По распространенности в природе титан занимает девятое место; такие элементы, как углерод, фосфор, сера, хлор, уступают в этом отношении титану. Земная кора содержит 0,61% весовых (кларки) титана [2]. Одна Магнитная гора на Урале содержит около 7 000 000 *m* титана. Ценные свойства двуокиси титана (Получение титановых белил привело за последние два десятилетия к широкому использованию природных ресурсов титановых минералов и руд).

Физические свойства. Чистый четыреххлористый титан представляет собой бесцветную, сильно преломляющую свет и дымящую на воздухе жидкость. Его температура кипения 135,8° [3], температура плавления минус 23° (Emich), удельный вес $d^{\circ} = 1{,}76088$ (Pierre); $d^{10,5} = 1{,}744$, $d = 1{,}5223$ при температуре кипения (Thorpe). Удельные веса $TiCl_4$ в интервале температур —22° и +135° могут быть вычислены по формуле [4]:

$$d_4^t = 1{,}7609 - 0{,}00166 - 0{,}06811\,t^2 - 0{,}08158\,t^3.$$

[1] J. Physic. Chemistry *35*, 1074 (1931).
[2] Акад. А. Е. Ферсман, Геохимия, т. I, стр. 145 (1933).
[3] Kimio Arii, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) *22*, 182 (1933); C., II, 838 (1933); Ср. Guye u. Baud, C. r., *132*, 1553 (1901).
[4] Eikman, Rec. trav. chim. Pays-Bas, *12*, 157 (1893).

Упругость пара четыреххлористого титана при различных температурах [1] приведена в табл. 120.

Таблица 120

Температура в °С	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	135
p мм Hg	10,05	16,7	26,5	41,15	62,15	92,95	134	190	264,5	367,75	493,8	740,75

Упругость пара $TiCl_4$ в пределах 20—135° может быть вычислена по следующей формуле [2]:

$$\lg p = 7{,}64433 - \frac{1947{,}6}{T_{абс}}.$$

Скрытая теплота испарения $TiCl_4$ равна 8,96 *кал/г · моль* при 25° или 8,62 *кал/г·моль* при температуре кипения (135,8°) [3], откуда трутоновская константа равна ~ 21; теплота плавления 12,9 *кал/г* [4], теплота образования жидкого $TiCl_4$ 183,5 [5] или 185 *кал* [6]. Коэфициент кубического расширения $TiCl_4$ в пределах 0—100° равен 0,001086.

Технический четыреххлористый титан представляет собой более или менее желтоокрашенную жидкость, могущую содержать в виде примеси небольшие количества свободного хлора, фосгена, хлорного железа, хлористого кремния, хлористого аммония и хлористого ванадия.

Химические свойства. В воде четыреххлористый титан растворяется с выделением значительного количества тепла, причем раствор мутнеет вследствие выделения ортотитановой кислоты $[Ti(OH)_4]$:

$$\underset{1\text{ моль}}{TiCl_4} + \underset{\substack{16\,000\\ \text{молей}}}{H_2O} \longrightarrow Ti(OH)_4 + 4HCl + 59{,}030\ кал\ [7].$$

При кипячении такого раствора вместо ортотитановой кислоты образуется нерастворимая метатитановая кислота:

$$Ti(OH)_4 \longrightarrow \underset{\substack{\text{метатитановая}\\ \text{кислота}}}{TiO(OH)_2} + H_2O$$

При растворении четыреххлористого титана в ледяной воде, при устранении местных перегревов, раствор получается прозрачным; то же самое получается и при достаточном предварительном подкислении воды соляной или серной кислотами. При растворении $TiCl_4$ в концентрированной соляной кислоте образуется титанохлористоводородная кислота $H_2(TiCl_6)$.

При выпаривании раствора $TiCl_4$ в концентрированной соляной кислоте получается гидрат состава $TiCl_4 \cdot 5H_2O$, который при нагревании в вакууме теряет три молекулы H_2O.

При смешении четыреххлористого титана с небольшим количеством воды образуются титаноксихлориды: $TiCl_3OH$; $TiCl_2(OH)_2$; $TiCl(OH)_3$. То же самое происходит и при разложении $TiCl_4$ влагой воздуха.

Разбавленные едкие щелочи, аммиак, сернистый аммоний, углекислый барий и ацетаты осаждают из растворов четыреххлористого титана при кипячении метатитановую кислоту.

При действии на солянокислый раствор четыреххлористого титана цинком, аммонием или амальгамой натрия четырехвалентный титан восстанавливается до трехвалентного; данное восстановление можно провести и электролитически [1]. При этом раствор принимает фиолетовую окраску, что характерно для ионов трехвалентного титана.

С серным ангидридом $TiCl_4$ дает соединение состава $Cl_2Ti(OSO_2Cl)_2$ — дихлортитандихлорсульфонат, распадающееся при нагревании [2] снова на $TiCl_4$ и SO_3:

$$TiCl_4 + 2SO_3 \longrightarrow Cl_2Ti\begin{matrix}OSO_2Cl\\OSO_2Cl\end{matrix} \xrightarrow{\text{нагрев}} 2SO_3 + TiCl_4$$

С хлорсульфоновой кислотой $TiCl_4$ дает оксихлорид [3]:

$$TiCl_4 + SO_2OHCl \rightarrow SO_2(OTiCl_3)Cl$$

Четыреххлористый титан смешивается с хлористым сульфурилом [4,5]. Термическое исследование системы $TiCl_4 — SO_2Cl_2$ показало, что при этом образуется химическое соединение состава: $TiCl_4 \cdot 2SO_2Cl_2$ (температура плавления минус 43,75°); при перегонке это соединение снова разлагается [6] на $TiCl_4$ и SO_2Cl_2.

Четыреххлористый титан дает целый ряд комплексных соединений [7,8]; $TiCl_4 \cdot 2SeOCl_2$; $TiCl_4 \cdot 2NOCl$ — интенсивно-желтое гигроскопическое вещество [9]; $TiCl_4 \cdot POCl_3$ (температура кипения 110°, температура плавления 140°) и $TiCl_4 \cdot 2POCl_3$ (температура плавления 107°, температура кипения 138°) [10]; $TiCl_4 \cdot PCl_5$ [11], $TiCl_4 \cdot PCl_3$ (температура плавления 110°), $TiCl_4 \cdot (C_2H_5)_2O$, $TiCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ [12], —

[1] Guldberg, Christiania Vet. Förh., 1882, 20; Prudhomme, Bull., *37*, 1833 (1925).
[2] Kimio Arii, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1) *22*, 182 (1933); ср. Arii, Ind. Chem. Research Tôhoku; *8*, 714 (1929); Chem. Abstr., *24*, 227 (1930).
[3] Kimio Arii, l. c.; ср. Reader, Chem. Abstr., *25*, 17 (1931).
[4] Nobuyki Nasu, Bull. Chem. Soc. Japan, *9*, 198 (1934); C. II, 1744 (1934); Ср. Курбатов, Журн. РФХО (часть химическая), *34*, 766 (1902).
[5] Böck u. Moser, Monatsh. Chem., *34*, 1825 (1913).
[6] W. A. Roth, G. Becker, Ztschr. phys. Chem., *159* (1932); C., I, 2146 (1932).
[7] Böck, Moser, l. c.; Thomsen нашел тепловой эффект данной реакции равным 57,87 *кал*.

[1] Diethelm u. Foerster, Ztschr. phys. Chem., *62*, 129 (1908).
[2] Лучинский, Ж. О. Х., *6*, 1108 (1936).
[3] Clausnitzer, B., *11*, 2011 (1878).
[4] Лучинский Г. П., Ж. О. Х., *6*, 1108 (1936).
[5] O. Ruff, B., *37*, 4513 (1904).
[6] Лучинский Г. П., Ж. О. Х., *7*, 207 (1937).
[7] Clausnitzer, B., *11*, 2011 (1878).
[8] Wise, Am. Soc., *45*, 1233 (1923).
[9] Weber, J. prakt. Chem. *90*, 212 (1868); Hampe, A., *126*, 47 (1865).
[10] Тютчев, А., *141*, 111 (1876); Wehrlin u. Giraud, C. r., *85*, 288, (1877); Bertrand, Bull. (2), *33*, 252 (1880).
[11] Weber R., Jahresber., 1867, 206.
[12] Ellis, Chem. News, *95*, 241 (1907); Dimitrios, E. Ladikos, Praktika, *5*, 449 (1930); ср. Bedson, A., *180*, 236 (1876).

кристаллические продукты. Известны также комплексные соединения: $TiCl_4 \cdot 2SCl_4$ [1]; $TiCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2S$ [2]; $TiCl_4 \cdot 2CH_3CN$ [3]; $TiCl_4 \cdot 2(C_6H_5CN)$ [3] и целый ряд других [4].

Получение четыреххлористого титана

Для получения четыреххлористого титана служат или чистая окись титана TiO_2 или титансодержащие руды: рутил, ильменит и титаномагнетит. Еще Дюма показал, что при пропускании хлора над нагретой до высокой температуры смесью рутила и угля получается четыреххлористый титан. Этот способ в различных вариантах лежит в основе и современных способов получения.

Чистый четыреххлористый титан получается из титановой кислоты, угля (сажа) и хлора. Смесь 4 частей титановой кислоты и 1 части сажи формуется при помощи масла в шарики, которые обсыпаются угольным порошком, прокаливаются в тигле и затем обрабатываются при прокаливании хлором [5].

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO$$

В технике четыреххлористый титан получается из рутила — руды, содержащей от 95 до 99% TiO_2, ильменита — руды, состоящей из $FeTiO_3$ и содержащей ~ 53% TiO_2, или из титаномагнетитов — $FeTiO_3 \cdot Fe_3O_4$. Титаномагнетитовая руда, например, Кусинского месторождения содержит: 80% Fe_2O_3; 15,88% TiO_2; 1,85% SiO_2; 0,84% окиси марганца; 0,48% MgO; 0,53% CaO. Содержание окиси титана в титаномагнетитах колеблется от 7 до 15%.

Первая операция получения четыреххлористого титана из титаномагнетита состоит обычно в измельчении, обогащении магнитной сепарацией и брикетировании руды вместе с 5 — 10% угля, с последующим восстановлением руды при 800° окисью углерода, водяным газом, светильным газом или водородом. Обработанная таким образом руда подвергается затем избирательному хлорированию при различных температурах. Вначале хлорирование проводится при температуре 350°, причем хлорируется преимущественно железо с образованием хлорного железа ($FeCl_3$). Затем температура поднимается до 800°, и начинает хлорироваться титан. Выделяющиеся из реакционного пространства пары четыреххлористого титана поступают в холодильники, где и конденсируются [7]. Некоторое количество хлорного железа при этом выделяется в твердом виде, а жидкий $TiCl_4$ с него сливается.

Добавка хлоридов или окисей редких земель дает возможность значительно понизить температуру хлорирования титана (до 300°) [8].

[1] Rose, Ann. d. phys., *15*, 145; *16*, 57; *42*, 517 (1837).
[2] Demerçay, Bull. [2], *20*, 132 (1873); Jahresber, 1873, 516.
[3] Demerçay E., Bull. [2], *20*, 132 (1873); Jahresber, 1873, 516.
[4] Hin A.; A., *106*, 280 (1858).
[5] Dermer u. Fernelius, Ztschr. anorg. Chem., *221*, 83 (1934).
[6] Карякин Ю. В., Чистые химические реактивы, 527, ОНТИ 1936.
[7] Герм. патент 371600 (1923).
[8] Герм. патент 334248 (1917).

Для хлорирования можно пользоваться смесью хлора с окисью углерода [1].

Согласно другим патентам, рекомендуется в случае титаномагнетитов или ильменита вводить лишь такое количество восстановителя, которое обеспечивало бы только восстановление железа [2]. Тогда, отделив после первого хлорирования железо, можно остаток, обогащенный титаном, подвергать вышеуказанной обработке.

Рекомендуется также проводить хлорирование брикетов из угля и рутила смесью хлора и хлористой серы; можно образование последней проводить в самом процессе хлорирования, добавляя пирит или сульфаты металлов к смеси рутила с углем [3].

Наконец, четыреххлористый титан можно получать из рутила или титаномагнетита через промежуточное получение карбида титана (TiC_4). При обработке карбида титана, нагретого до красного каления, хлором получается $TiCl_4$. По этому способу 350—400 частей угля смешиваются с 1 частью тонко измельченного рутила и смесь сплавляется в электропечи при силе тока в 250 *а* и напряжении в 35 *в*. При последующем хлорировании полученного таким образом карбида получается около 2 частей чистого $TiCl_4$. Или сплавляют в электропечи при силе тока в 150—200 *а* и напряжении в 30 *в* 1 часть тонко измельченной титаномагнетитовой руды с углем, причем бо́льшая часть титана переходит в шлаковистый карбид, который затем и хлорируется; железо же остается в печи в виде ковкого королька [4].

Применение четыреххлористого титана

Наиболее важным по своим масштабам применением четыреххлористого титана является применение его для получения титановых белил, которые могут быть получены из титаномагнетитовых руд по следующей схеме:

титаномагнетитовая руда $\xrightarrow{\text{хлорирование}}$ четыреххлористый титан → титановые белила.

Этому вопросу посвящена обширная литература, главным образом патентная [5].

Некоторое количество $TiCl_4$ применяется для приготовления $TiCl_3$. Треххлористый титан получается восстановлением $TiCl_4$ водородом [6], при температуре 650°. $TiCl_3$ — диморфное, кристаллическое вещество. Кристаллизуется в виде черных больших тонких пласти-

[1] Герм. патент 334249 (1917).
[2] Герм. патент 500584; америк. патент 1728296.
[3] Франц. патент 548691.
[4] Stähler, B., *38*, 2619 (1905); J. Pierre, Ann. Chim. (3), *20*, 21 (1841); Van der Pfordter, A., *237*, 202 (1884).
[5] Америк. патенты 1223356, 1528319, 1885934; англ. патенты 184946, 185374, 207555, 258313; франц. патент 671106, 733960, 572880; канад. патент 296798; герм. патенты 551448 [C. II, 586 (1932,)], 409478, 443087, 531207; чехослов. патенты 44526, [C, I, 3381) (1934)], 44527 [C. I, 3381 (1934)].
[6] Stähler, Bachran, B., *42*, 3215 (1909); Monatsh., *34*, 1827 (1913).

нок или в виде мелких иголочек. Часто наблюдающаяся фиолетовая окраска кристаллов объясняется, повидимому, следами влаги. Температура возгонки $TiCl_3$ 425 — 440°; при нагревании до 475° он разлагается с образованием $TiCl_2$.

Треххлористый титан применяется для количественных определений солей железа, азо-нитро- и нитрозосоединений, перекиси водорода, персульфатов и органических красителей, например индиго [1].

5. ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ $SiCl_4$

Во время империалистической войны 1914—1918 гг. четыреххлористый кремний применялся для образования маскирующего дыма, особенно при совместном выпуске с аммиаком, значительно усиливающим дымообразующий эффект. Химизм процесса дымообразования заключается в следующем.

Выпущенный из прибора в атмосферу четыреххлористый кремний быстро испаряется (температура кипения 57°) и подвергается гидролизу влагой воздуха с образованием дыма, состоящего из частичек кремневой кислоты:

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

В случае одновременного выпуска аммиака для процесса дымообразования используется также и хлористый водород, образующий с аммиаком в воздухе дымовые частички хлористого аммония:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

Не исключена возможность образования в воздухе и соединений аммиака с четыреххлористым кремнием, например:

$$SiCl_4 + 6NH_3 \rightarrow SiCl_4 \cdot 6NH_3$$

Это соединение затем, хотя и более медленно, также подвергается гидролизу с образованием SiO_2 и NH_4Cl.

При температуре ниже 0° возможно образование тетрамидомоносилана:

$$SiCl_4 + 8NH_3 \rightarrow Si(NH_2)_4 + 4NH_4Cl$$

Из приведенных реакций видно, что дымообразующая способность легколетучего четыреххлористого кремния, особенно при совместном применении с аммиаком, будет сохраняться даже при пониженной температуре. Поэтому четыреххлористый кремний может с успехом применяться в любое время года.

Физические свойства. Четыреххлористый кремний представляет собой легко подвижную бесцветную жидкость, сильно дымящую на воздухе и обладающую резким запахом. Его температура кипения [2] 57,02°; температура плавления —70°; удельный вес $d_4^{20} = 1{,}483$, $d_4^0 = 1{,}52371$, $d_0^{20} = 1{,}4858$ [1]; упругость пара в зависимости от температуры:

[1] Englisch, Calcott Ind. Eng. Chem., *17*, 300 (1925); Treadwell, Mclliand, *5*, 732 (1922).

[2] P. L. Robinson a. H. C. Smith, Soc., 3152 (1926).

Таблица 121

Температура в °С	0	5	10	15	20	25	57
p мм Hg	116	133,5	150	175	216	261,5	760

Скрытая теплота испарения $SiCl_4$ 37,4 *кал/г*; теплота плавления 10,85 *кал/г* при минус 69,7°; теплоемкость $C_{0-20°} = 0{,}190$ *кал/г*; $C_{13-50°} = 0{,}1995$ *кал/г*; теплота образования:

$$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_{4газ} + 142{,}65\ кал$$ [2]; $$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_{4жидк} + 149{,}1$$ [3];

критическая температура 233,6° ± 0,2 [4].

Химические свойства. По своим химическим свойствам четыреххлористый кремний является типичным кислотным хлорангидридом, т. е. полным хлорангидридом ортокремневой кислоты.

Избытком воды четыреххлористый кремний разлагается с образованием желатинообразной кремневой кислоты:

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

Энергично реагирует со спиртами с образованием эфиров ортокремневой кислоты:

$$SiCl_4 + 4ROH \rightarrow Si(OR)_4 + 4HCl$$

Например, при действии избытка абсолютного этилового спирта получается тетраэтиловый эфир ортокремневой кислоты:

$$SiCl_4 + 4C_2H_5OH \rightarrow Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl$$

Реакция протекает настолько энергично, что приходится применять охлаждение. Выход почти теоретический и зависит, главным образом, от степени абсолютирования спирта; $(OC_2H_5)_4Si$ — жидкость с температурой кипения 166°, легко гидролизуемая водой.

В случае недостаточного количества спирта образуются смешанные эфиро-галоидангидриды:

$$SiCl_4 + ROH \rightarrow SiCl_3(OR) + HCl,$$
$$SiCl_4 + 2ROH \rightarrow SiCl_2(OR)_2 + 2HCl$$

Ортоэфиры кремневой кислоты предложены для получения из них пропиток для дерева, тканей, бумаги и т. п., для придания водонепроницаемости, меньшей горючести и большей механической стойкости [5], а также для получения высококачественных, лишенных

[1] P. L. Robinson a. H. C. Smith. Soc., 3152 (1926).

[2] Ogier, Ann. chim., *20*, 5 (1880).

[3] Ogier, Ann. chim., *20*, 5 (1880); Berthelot, Ann. chim., *15*, 185 (1878); Troost et Hautefeuille, Ann. chim., *9*. 70 (1876).

[4] T. W. Parker a. P. L. Robinson, Soc., 2977 (1927).

[5] Ср. герм. патенты 553514 (1902); 359039 (1922).

электролитов сортов силикагеля [1]. Некоторые эфиры ортокремневой кислоты предложены для терапевтических целей при лечении артериосклероза и туберкулеза [2].

Четыреххлористый кремний служит исходным веществом для получения кремнийорганических соединений [3], например:

$$SiCl_4 + 4RCl + 8Na \rightarrow SiR_4 + 8NaCl$$ [4]

Тетраэтилмоносилан $(C_2H_5)_4Si$ представляет собой маслообразную жидкость с температурой кипения 152—154°; $d_{15°} = 0{,}7694$; в воде не растворяется; не разлагается водой, кислотами и щелочью. Он предложен в качестве антидетонатора для моторного топлива [5], вместо ядовитого тетраэтилсвинца.

Четыреххлористый кремний, также и некоторые кремнийорганические соединения и эфиры ортокремневой кислоты предложены как антиоксиданты; они, например, заметно задерживают окисление как в кислой, так и в щелочной среде бензальдегида, пропионового альдегида, акролеина, стирола, терпентина и т. д. [6]

Четыреххлористым кремнием можно пользоваться вместо PCl_5 и PCl_3 при замещении гидроксильных групп на хлор.

Так, например, из жирных кислот с хорошими выходами можно получить хлорангидриды кислот [7]:

$$4CH_3COOH + SiCl_4 \rightarrow 4CH_3COCl + Si(OH)_4$$

Реакция проводится в инертном растворителе (бензол, толуол, хлороформ) и при 50—100° протекает в две стадии:

$$1.\ 4CH_3COOH + SiCl_4 \rightarrow Si(OCOCH_3)_4 + 4HCl$$

$$2.\ Si(OCOCH_3)_4 + SiCl_4 \rightarrow 4CH_3COCl + 2SiO_2$$

Выход хлористого ацетила 85%.

При пропускании сухого аммиака через четыреххлористый кремний было получено белое твердое вещество состава: $SiCl_4 \cdot 6NH_3$.

При проведении реакции при температуре ниже 0° получается тетрамидмоносилан, или амид ортокремневой кислоты:

$$SiCl_4 + 8NH_3 \rightarrow Si(NH_2)_4 + 4NH_4Cl$$

Этот амид представляет собой белое аморфное вещество, стойкое при температуре ниже 0°; при более высоких температурах оно самопроизвольно превращается в более стойкое соединение — диимид кремневой кислоты (силикоимид):

$$Si(NH_2)_4 \rightarrow Si(NH)_2 + 2NH_3$$

Диимид кремневой кислоты—белое твердое вещество.

Как амид, так и имид полностью разлагаются водой на аммиак и кремневую кислоту:

$$Si(NH_2)_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4NH_3$$
$$Si(NH)_2 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2NH_3$$

Четыреххлористый кремний хорошо поглощает фосфористый водород (PH_3), причем получается стойкая при +20°, не затвердевающая при —60° жидкость состава: $SiCl_4 \cdot 2PH_3$ [1].

Получение четыреххлористого кремния

1. Впервые четыреххлористый кремний был получен Берцелиусом и Эрстедом [2] в 1823—1825 гг. действием газообразного хлора на раскаленную смесь кремния и угля. В настоящее время этот метод практического значения не имеет. Следует отметить, что при проведении данного процесса при температуре 300—310° получается смесь: ~ 80% $SiCl_4$, ~ 20% Si_2Cl_6 и 0,5—1% Si_3Cl_8.

2. При действии хлора на 50%-ный ферросилиций (кремнистое железо Fe_2Si) получается смесь хлоридов кремния; например, при температуре 180—200° из 143 частей хлора и 50 частей ферросилиция получается 54 части $SiCl_4$, 3 части Si_2Cl_6 и 200 частей Si_3Cl_8 и небольшое количество высших кремнийхлоридов. Установлено, что понижение температуры реакции благоприятствует образованию [3] $SiCl_4$, повышение же температуры реакции благоприятствует образованию Si_2Cl_6.

3. Четыреххлористый кремний получается из двуокиси кремния (SiO_2), угля и хлора в присутствии веществ, снижающих температуру реакции [4]. В качестве окиси кремния (SiO_2) можно применять кизельгур [5], из которого в смеси с измельченным коксом и воды изготовляются брикеты, высушивающиеся без доступа воздуха.

Нагретые до красного каления брикеты обрабатываются затем хлором, иногда с добавкой монохлористой серы. Пары $SiCl_4$ и S_2Cl_2 конденсируются и разделяются затем перегонкой [6]. Вместо кокса можно брать любой каменный уголь, в том числе и бурый уголь. В качестве снижающих температуру реакции добавок рекомендуется NaCl,

---

[1] Am. Soc., *50*, 3055, (1928); герм. патенты 459738 (1928); 512716 (1927); Ber., *57*, 795 (1924); Am. Soc., *50*, 3058 (1928).

[2] Франц. патент 684814 (1929); герм. патенты 323526, 337796 и 337796 (1923).

[3] Подробнее об органических соединениях кремния см. Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, Госхимтехиздат, 1933.

[4] Polis, B., *18*, 1541 (1885); Kipping, Proc., *5*, 174 (1889); Taurke, B., *38*, 1661 (1905).

[5] Англ. патент 252018 (1928), герм: патент 437276.

[6] C. r., *187*, 1266 (1928) Муре, Дюфроз, Лаплак.

[7] R. E. Montonn, Am. Soc., *49*, 2114 (1927).

[1] Besson, C. r., *110*, 240 (1890).

[2] Berzelius J. B., *4*, 91 (1823).

[3] G. Martin, Soc., *105*, 2836 (1914).

[4] Герм. патент 375713 (1923).

[5] Кизельгур, или инфузорная земля, представляет собой отложения на дне бывших морей особого вида водорослей (диатомей), имеющих кремневый скелет. Кизельгур имеет приблизительно следующий состав: кремневой кислоты 81—88%, воды 10—11%, 2—6,6% основных окислов (кальция, магния, алюминия) и до 1,3% битуминозных веществ.

[6] Англ. патент 176811; ср. также П. Будников и Е. Шилов, Ztschr angew. Chem. *39*, 765 (1926).

$MgCl_2$, $CaCl_2$ и особенно $FeCl_3$ или $AlCl_3$; вместо хлоридов железа и алюминия можно применять свободные металлы или их окислы вместе с хлоридами щелочных или щелочно-земельных металлов.

Наибольшим затруднением при проведении настоящего процесса является его аппаратурное оформление, особенно обеспечение подвода тепла извне. Это затруднение в значительной степени можно преодолеть, если вместе с эндотермическим процессом образования $SiCl_4$ из окиси кремния, угля и хлора [1] ($SiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightarrow SiCl_4 + 2CO - 10$ *кал*) проводить в данной реакционной среде какой-нибудь сильно экзотермический процесс. Для этого рекомендуется [1], например, к реакционной смеси из SiO_2 и угля перед хлорированием добавлять определенное количество кремния, так как $Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4 + 149{,}6$ *кал*. В этом случае можно работать без подвода тепла извне. Подвода тепла можно избежать также добавкой к хлору кислорода, что поведет к частичному сжиганию угля до окиси углерода.

Без применения перечисленных выше добавок реакция протекает лишь при температуре 1300°, а в присутствии их температура реакции снижается до 900°.

4. При пропускании фосгена ($COCl_2$) над порошкообразным кизельгуром при 900—1000° получается четыреххлористый кремний, с выходом в 62% [2].

5. Из веществ, содержащих алюмосиликаты (глина и т. п.), путем обработки их хлором в присутствии угля можно получать совместно треххлористый алюминий ($AlCl_3$) и четыреххлористый кремний [3], причем оказалось, что если смесь Al_2O_3 с углем начинает реагировать с хлором при 500—800°, а смесь SiO_2 с углем [4] лишь при 900—1000°, то алюмосиликаты начинают хлорироваться уже при температуре 600°. Оптимальной температурой следует считать 800°. Кремнезем глины хлорируется одновременно с глиноземом, так как, повидимому, Al_2O_3 каталитически ускоряет хлорирование кремнезема. Измельчение кремнезема также ускоряет реакцию.

6. ХЛОРНОЕ ОЛОВО

В военном деле, начиная с империалистической войны 1914—1918 гг., хлорное олово применяется как дымообразующее средство для постановки маскирующих дымовых завес, причем применяется как самостоятельно, так и совместно с аммиаком. Для этого, например, жидкий аммиак (температура кипения минус 33°) выпускается из баллона через сопло, распыляющее хлорное олово.

[1] Ogier, C. r., *88*, 236, 1911, 1970 (1879).
[2] П. Будников и Е. Шилов, Ztschr. angew. Chem., *39*, 765 (1926).
[3] Аме рик. патент 1633835.
[4] Seward и Kügelgen, америк. патент 1147836 (1915); В. И. Спицын и О. М. Гвоздев, Хлорирование окислов и природных соединений, изд. Института прикладной минералогии, Москва, 1931; R. Westmuth указывает температуру 700—850° [Ztschr. angew. Chem., *43*, 98 (1930)].

Такой дымовой прибор может быть установлен как на наземных, так и на воздушных средствах передвижения [1] или стационарно. Кроме того, применяется $SnCl_4$ из ранцевых дымовых приборов, в химических снарядах и минах.

Хлорное олово входило в состав применявшихся во время империалистической войны смесей в артиллерийских химических снарядах, например, в смесях с фосгеном, синильной кислотой и т. д.

Процесс дымообразования основан на взаимодействии паров хлорного олова с влагой воздуха, причем в воздухе вначале образуются дымовые частицы гидратов $SnCl_4 \cdot 3H_2O$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, которые затем, постепенно гидролизуясь, дают оловянную кислоту:

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightarrow Sn(OH)_4 + 4HCl$$

В присутствии же аммиака получающийся в результате гидролиза хлорного олова хлористый водород служит также источником дымообразования:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

Кроме того, возможно образование комплексных соединений типа $SnCl_4 \cdot 2NH_4$; $SnCl_4 \cdot 4NH_3$ за счет непосредственной реакции аммиака с негидролизованным $SnCl_4$. Эти соединения также образуют частицы дыма.

Дым, образуемый хлорным оловом, обладает некоторым раздражающим действием (HCl) на органы дыхания и зрения, однако никакой опасности для человека не представляет. В случае применения хлорного олова вместе с аммиаком, причем смешение $SnCl_4$ и NH_3 происходит обязательно в момент распыления, дым получается более плотный, с повышенной затемняющей способностью, не обладающий раздражающим действием.

Таблица 122

Температура в °С	*p мм* Hg	Температура в °С	*p мм* Hg
—10	2,78	110	675,3
0	5,53	120	895,4
10	10,33	130	1171
20	18,58	140	1497
30	31,30	150	1895
40	50,82	160	2368
50	79,80	170	2920
60	122,20	180	3555
70	178,90	190	4284
80	256,70	200	5145
90	360,60	250	11514
100	496,00	280	17454

Массовому применению $SnCl_4$ препятствуют ограниченность сырьевой базы оловянных соединений, высокая цена этого металла и потребность в нем для целого ряда важных отраслей народного хозяйства (жесть для консервных банок и т. п.).

Физические свойства хлорного олова. Безводное хлорное олово представляет собой бесцветную тяжелую жидкость, сильно дымящую

[1] Ср., например, франц. патент 776376 (1935).

на воздухе; температура кипения 114°; температура плавления минус 33° (или минус 30,2°); $d_4^{20} = 2{,}226$.

В таблице 122 приведены упругости паров хлорного олова [1] при различных температурах.

Критическая температура $SnCl_4$ 318,7°; критическое давление 36,95 *ат*.

Удельная теплоемкость (C) хлорного олова при различных температурах:

Таблица 123

Температура в °С	5—10	10—15	15—20
Удельная теплоемкость .	0,1421	0,1402	0,1416

$C_p = 0{,}09388$ *кал/г* (в пределах 149—275°); $C_v = 0{,}086$ *кал/г* (в пределах 149—275°). Скрытая теплота испарения $SnCl_4$ — 30,53 или 46,84 (Реньо) *кал/г*.

Теплота образования $SnCl_4$:

$$Sn_{тв} + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_{4жидк} + 127{,}250\ кал\ [2].$$

$$Sn_{тв} + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_{4газ} + 118{,}280\ кал\ [3].$$

Хлорное олово растворяется в воде, образуя целый ряд гидратов с 2, 3, 4, 5, 8 и 9 молекулами H_2O, которые затем постепенно гидролизуются. $SnCl_4$ является растворителем для многих веществ; так, например, оно растворяет фосфор, серу, иод, мышьяк и т. п., смешивается с CS_2; растворяется в разбавленной соляной кислоте, причем из этого раствора при выпаривании кристаллизуется гидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ — так называемое водное хлорное олово (температура плавления около 60°), а при разбавлении раствора водой и при нагревании образуется метоловянная кислота (H_2SnO_3).

Химические свойства хлорного олова. Действие малых количеств воды на хлорное олово приводит сначала к образованию твердых продуктов типа гидратов $SnCl_4 \cdot nH_2O$.

Гидролиз хлорного олова избытком воды идет согласно следующему уравнению:

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows \underset{\text{ортоловянная кислота}}{Sn(OH)_4} + 4HCl$$

причем оловянная кислота в осадок не выпадает, а образует коллоидальный раствор.

В случае же избытка воды и при нагревании образуется исключительно нерастворимый в воде осадок метоловянной кислоты:

$$\begin{array}{l} SnCl_4 + 4H_2O \rightarrow Sn(OH)_4 + 4HCl \\ Sn(OH)_4 + nH_2O \rightarrow H_2SnO_3 + (n+1)\,H_2O \\ \hline SnCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SnO_3 + 4HCl \end{array}$$

[1] Young, Dublin, Proc., *12*, 428 (1910).
[2] Berthelot, Ann. Chim., *15*, 185 (1878); Thomsen.
[3] Andrews, Ann. Phys., *75*, 501 (1848).

При обработке раствора $SnCl_4$ в соляной кислоте избытком хлористого водорода образуется хлороловянная кислота:

$$SnCl_4 + 2HCl \rightarrow H_2[SnCl_6]$$

При нагревании солянокислого раствора $SnCl_4$ с щелочными хлоридами, хлористым аммонием и хлоргидратами органических оснований получаются соли вышеуказанной хлороловянной кислоты:

$$SnCl_4 + 2NH_4Cl \rightarrow (NH_4)_2SnCl_6$$
$$SnCl_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SnCl_6 \text{ и т. д.}$$

Натриевая и аммониевая соли хлороловянной кислоты (пинкзальц) применяются в качестве протрав при крашении.

Хлорное олово образует целый ряд комплексных соединений с неорганическими веществами, например:

$$SnCl_4 \cdot POCl_3;\ 3SnCl_4 \cdot PH_3;\ 3SnCl_4 \cdot 2NOCl;\ 2SnCl_4 \cdot SnS_2;\ SnCl_4 \cdot 2NH_3;\ SnCl_4 \cdot 4NH_3$$

Кроме того, $SnCl_4$ дает целый ряд характерных, окрашенных, органических комплексных соединений с карбинолами, кетонами, эфирами и т. д.[1].

В технике хлорное олово применяется по большей части в виде $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ для утяжеления шелка (обработка $SnCl_4$ дает увеличение веса шелка на 80 — 100%); оно находит также применение как протрава при ситцепечатании и предлагалось как катализатор при синтезах органических соединений [2,3].

В лабораторной практике хлорным оловом можно пользоваться для получения металлоорганических соединений олова, например, через магнийорганические соединения [4]:

$$SnCl_4 + 4RMgJ \rightarrow SnR_4 + 4MgClJ.$$

Этим путем удается получать как алкильные, так и арильные металлоорганические соединения олова и их производные.

Получение хлорного олова

Безводное хлорное олово получается из металлического олова и хлора, причем пропускать газообразный хлор для этого можно как в расплавленное олово, так и над кусками металлического олова. В первом случае образующееся хлорное олово сразу же отгоняется (температура плавления олова 232°, а температура кипения $SnCl_4$ 114°), а во втором случае отбирается из реактора в виде жидкости.

[1] Ср. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, Химтеоретиздат, 1936; Pfeiffer, Organische Molekul-Verbindungen.
[2] Ср., например, Goldschmidt u. Larzen, Ztschr. phys. Chem., *48*, 424 (1904); Parricou, Bull. (3), *3*, 189 (1890); Baeyer, Ann. Chem., *68*, 202 (1880); Staudinger u. Bruson, Ind. Eng. Chem., *18*, 381 (1926).
[3] Bogeri u. Robin, J. Am. Soc., *55*, 3741 (1933) (Получение диаксоланов из окиси этилена и альдегидов).
[4] Ю. Шмидт, Металлоорганические соединения, ОНТИ, 1937; ср. Наумов С. Н. и З. М. Макулкин, Ж. О. Х., *5*, 281 (1935).

Кроме того, предложен способ получения безводного хлорного олова действием при температуре 250—350° смеси равных объемов хлора и окиси углерода на смесь равных количеств SnO_2 и древесного угля [1]:

$$2SnO_2 + C + 2CO + 4Cl_2 \rightarrow 2SnCl_4 + 3CO_2$$

Интересно, что в отсутствии окиси углерода реакция между углем, SnO_2 и хлором идет только при температуре красного каления.

В технике в настоящее время безводное хлорное олово получается, главным образом, по методу Гольдшмидта [2] путем обработки обрезков белой жести сухим газообразным хлором. Как известно, сухой хлор при обычных температурах на железо не действует, однако он очень хорошо реагирует с оловом, с образованием хлорного олова. Поэтому в результате действия сухого хлора на сухую белую жесть получаются жидкое хлорное олово и металлическое железо; последнее может быть использовано для металлургических целей.

Следовательно, при снятии олова с жести хлором необходимо тщательно следить за тем, чтобы как хлор, так и жесть были совершенно сухими. Температуру процесса поднимать выше 35—40° не рекомендуется, так как тогда становится возможным взаимодействие хлора с железом.

Этот метод использования отбросного олова наиболее распространен в Америке, где около 30% олова, расходуемого на получение жести, вновь возвращается, главным образом, в виде $SnCl_4$.

Процесс получения хлорного олова из жестяных обрезков и хлора сводится по существу к следующему [3]. Жестяные обрезки очищаются кипячением с водой, затем спрессовываются в отдельные пакеты (блоки), весом 50—60 *кг* каждый. Последние помещаются в большие вертикально расположенные цилиндрические аппараты, изготовленные из листового железа, вмещающие около 70 *т* жестяных обрезков. Газообразный сухой хлор подается из баллонов в верхнюю часть аппарата, причем давление в аппарате поддерживается около 0,75 — 2 *ат*. Так как реакция между хлором и оловом является сильно экзотермической:

$$Sn + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_4 + 127{,}250\ кал,$$

то аппараты тщательно охлаждаются; в противном случае возможно хлорирование железа. Конец реакции узнается по прекращению поглощения хлора.

После того как поглощение хлора закончилось, избыточный хлор из аппарата выдувается воздухом в другой такой же аппарат, наполненный обрезками железа. Полученное хлорное олово опускается через нижний штуцер, а пакеты обработанной хлором жести выгружаются, промываются щелочью и передаются в переработку на металлургические заводы.

В СССР принят следующий стандарт на безводное хлорное олово (ОСТ 176):

[1] Steiger, герм. патент 222838. Ср. Д. М. Чижиков, Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов, ОНТИ, 1936.

[2] Goldschmidt, герм. патент 176456.

[3] Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, *70*, 754 (1932).

а) Хлорное олово должно перегоняться в пределах 110—113° при нормальном давлении.

б) Удельный вес при 20° = 2,230—2,234.

в) Содержание хлорного олова не менее 99%.

г) Нелетучего остатка не более 1%.

д) Содержание свободного хлора не более 0,01%.

е) Содержание железа — следы.

Упаковка

Хлорное олово сдается:

а) в случае безразличности возможного загрязнения железом тары—в железных бочках, емкостью не более 70—100 литров; свободный объем тары должен быть не менее 5%. Перед каждым наливом железные бочки испытываются гидравлически на давление в 10 атмосфер;

б) в случае обязательного требования отсутствия железа—по соглашению покупателя и продавца, в стеклянной упаковке, емкостью не более 5 литров (весом не более 10 килограммов нетто).

На бочках или на стеклянной таре должна быть следующая надпись: название завода, наименование продукта, вес нетто и брутто, ОСТ 176 и слова: «Обращаться с осторожностью».

Правила приемки

а) Отбор проб

1) Из каждой партии, размером в 50—100 мест, на месте производства отбирают пробу от 10% общего числа мест. При меньшей партии пробу можно отбирать от большего числа мест, но не более чем от 50%. Отбор проб производят с соблюдением всех мер предосторожности для препятствия доступу влаги.

2) Взятые пробы одинакового объема смешивают и разливают в три чистые, совершенно сухие склянки с притертыми пробками, емкостью в 500 $см^3$ каждая.

3) Склянки запечатывают печатями поставщика и покупателя; одну склянку передают поставщику, другую—покупателю, а третья хранится у поставщика на случай экспертного анализа.

4) Выбор лаборатории для экспертного анализа устанавливается соглашением сторон.

5) Пробы сохраняются в обычных лабораторных условиях.

б) Методы испытаний

1) 100—150 $см^3$ хлорного олова разгоняют в вытяжном шкафу на масляной бане или асбестовой сетке из вюрцевской колбы емкостью 250 $см^3$.

По окончании перегонки и после отнятия горелки в колбе остаются конденсирующиеся пары хлорного олова и гидрата хлорного олова, образующегося благодаря присутствию влажного воздуха в колбе. Если вес конденсата не превышает 1,5%, т. е. если общий вес остатка в колбе не превышает 2,5%, то конденсат в расчет не принимается.

2) Удельный вес определяют пикнометром, емкостью на 25—50 $см^3$, при 20° С в вытяжном шкафу и вычисляют по формуле:

$$d = \frac{a - b}{c - b},$$

где a — вес пикнометра с хлорным оловом при 20°, b — вес пустого пикнометра и c — вес пикнометра с дестиллированной водой при 20° С.

3) Содержание хлорного олова определяют только по специальному требованию одной из сторон.

4) Нелетучий остаток определяют взвешиванием колбы до и после отгонки; разность, выраженная в процентах по отношению к взятой для перегонки навески, за вычетом 1,5%, считается нелетучим остатком.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адамсит см. 10-хлор 5-10-дигидрофенарсазин
Азот 156
Азотистая кислота 240
Азульмовые кислоты 136
Активированный уголь 55, 88, 557
Акриловые смолы 145
Альдегид уксусный 312
Алкилтрихлорметилкарбонаты 105
Алюминий хлористый 184, 188, 191, 192, 440, 450
Алюминия окись 166, 314
Альдимин 147
Амид фенилуксусной кислоты 234
ω-аминоацетофенон 181
2-амино-2 бромдифениларсоновая кислота 506
Аминомалононитрил см. динитрил аминомалоновой кислоты
Аммиак 129, 131, 133, 134, 137, 156, 159, 161, 165, 166
Аммоний сернокислый 154, 156, 157
Аммония сульфат см. аммоний сернокислый
Аммоний хлористый 58, 102, 170, 171
— цианистый 134
Аналог акридана 515
Ангидрид мышьяковистый 394, 395, 513
— мышьяковый 395, 396
— серный 543
— — общие сведения 529, 530
— — получение 531
— — химические свойства 530
— уксусный 107, 188, 189, 211
— — получение 209, 211, 557
— — применение 208
— — свойства 209
— фосфорный 520
— фталевый 202
Анизол 192
Анилин 59, 118, 119, 211
— этанол 345
Антрахинон 184
Антрацен 221
Арилтрихлорметилкарбонаты 106
Арилфенациловые эфиры 179
Арсантрен 516
Арсениды 392
Арсенит натрия 424, 427, 431, 432
Арсенобензол 415
Арсенометан 414
Арсенопирит 403, 404
Арсеносоединения 414, 415
Арсиноксиды 413, 414
Арсины 408—412
Арсониевые соединения 417
Асбест 202
Аспарагин 155
Атофан 198
Аурипигмент 403, 404
Ацетальдегид см. уксусный альдегид
Ацетилен 13, 147, 211, 311, 440, 450, 461, 462
N-ацетилдигидрофенарсазинхлорид 505
Ацетилхлорид см. хлорангидрид уксусной кислоты
Ацетон 110, 119, 200, 246
Ацетонитрил 130
Ацетофенон 182—191
— применение 198
— получение 198—205
— физические свойства 195
— химические свойства 196—197
Аэробренд 161
Аэрозоли 40—50

Барта реакции, механизм 482—487
Белила титановые 563
Барда мелассовая 155—158
Бардяной уголь 156
Барий углекислый 200
Бассетовы эфиры 240
Бензальдегид 222
Бензальхлорид 227
Бензидин уксуснокислый 141
Бензил бромистый 174
— иодистый 220
— роданистый 220
— хлористый 147, 174, 219—229
— цианистый 147, 217, 219, 230—234
Бензиламин 221
Бензилацетат см. бензиловый эфир уксусной кислоты
Бензилбензоат см. бензиловый эфир бензойной кислоты
Бензилизоамиловый эфир уксусной кислоты 223
Бензиловый спирт 220, 222, 225
— эфир бензойной кислоты 223
— — уксусной кислоты 223
Бензилцеллюлоза 223
Бензилэтиловый эфир 223
Бензин 192, 320
— крекинг 322
1,2-бензодигидрофенарсазинхлорид 514
N-бензоилдигидрофенарсазинхлорид 506
Бензоилкарбинол 178
Бензилхлорид 183, 215
Бензол 118, 182, 186, 188, 190, 192, 193, 199, 208, 252
Бензолсульфокислота 535
Бензолсульфохлорид 535, 541
Бензотрихлорид 215, 227
Бензофенон 184
Бензойная кислота 181, 197, 199, 201, 222
Берлинская лазурь 154
Бисульфат натрия 99
Бисульфит натрия 347
Бетаин 155, 156
Бис-β-бутилмеркаптодиэтилсульфид 289
Бис-β-пропилмеркаптодиэтилсульфид 289
10, 10′-бисдигидрофенарсазин 505
Бис-β-изоамилмеркаптодиэтилсульфид 289
Бис-β-фенилмеркаптодиэтилсульфид 290
Бис-β-хлорэтилэтиленсульфид 306
Бис-β-этилмеркаптоэтилсульфид 289
Биурет 61
Бор трехфтористый 191
Борная кислота 132
Бром 234—236
Бромацетон 174
Бромацетофенон 207
Бромбензилцианид 175
— получение 218—236
— физические и химические свойства 216—218
Бромвинилдибромарсин 458
Бромвинилмышьяковая кислота 459
Бромистый водород 218, 235
Бромнитрометан см. бромпикрин
Бромпикрин 247, 253
О-бромфениларсиноксид 506
Бромфосген 67
4-бром-ω-хлорацетофенон 207
Бромциан 167, 173, 219
Бутилтиазан 292

Венсенит 123
Винил хлористый 389
Водка царская 246
Водород бромистый 218, 235
— мышьяковистый 393
— хлористый 111, 114, 120, 193, 225, 229, 365, 428, 542
— цианистый см. синильная кислота
Водяной газ 75, 84

Газ водяной 75, 84
— генераторный 77, 86
— горчичный см. ββ-дихлордиэтилсульфид 306
— сернистый 135, 171, 326, 428
Газы крекинг 162, 318
Газогенератор 77, 84
Галоидарсины 412, 413
Гексабромтринитровалериановая кислота 247
Гексахлордиметилкарбонат см. трифосген
Гексахлордиэтилсульфид 294
Гексахлорпараформ см. трифосген
Гексахлорэтан 295, 385
Гель кремневой кислоты см. силикагель
Генераторный газ 77, 86, см. также водяной газ
Гидрат окиси железа 155
— хлора 172
Гидроокись триоксиэтилсульфония 360
Гидросульфид натрия 179
Гипнон 198, см. также ацетофенон
Гипохлорит натрия 347
Гликоль 137
Гликолькарбонат 63
Глиоксаль 137
Глутамин 155
Горчичный газ см. ββ′-дихлордиэтилсульфид 306
Гуанидин 242

Диазометан 130, 183
3,3′-диамино-4,4′-диоксиарсенобензол 415
Диатомит 136
Диацетат тиодигликоля 291
Дибензил 221 389
Дибензиламин 221
Дибензилсульфид 290
1,2,7,8-дибензодигидрофенарсазинхлорид 514
Дибромвинилбромарсин 458
Дибромдинитрометан 254
αα′-дибромдиэтилсульфид 301
ββ′-дибромдиэтилсульфид 300
ββ′-дибромдиэтилсульфоксид 301
ββ′-дибромдиэтилсульфон 301
ββ′-дибромдиэтилсульфондибромид 289
Дибромметилсульфид 303
Дибромнитрометан 254
Дивинилсульфид 287
Дигидроантрацен 221
Дигидрофенарсазинацетат 499
Дигидрофенарсазинбромид 514
Дигидрофенарсазиниодид 514
Дигидрофенарсазиноксид 499
Дигидрофенарсазиновая кислота 501
Дигидрофенарсазинроданид 500

Дигидрофенарсазинсульфат 510
Дигидрсфенарсазинсульфид 500
Дигидрофенарсазинфторид 514
Дигидрофенарсазинцианид 500
ββ′-дииоддиэтилсульфид 290, 371
Дикарбоксидиэтилсульфон 302
Диметиламин 132, 155
п-диметиламинобензальдегид 118
п-диметиламинофенол 118
Диметиламиноэтилвинилсульфид 293
Диметиланилин 65, 106
Диметилантрацен 445
Диметиларсин 411
Диметиларсиноксид 414
Диметиларсинсульфид 436
Диметиларсинтрихлорид 422, 436
Диметилбромарсин 438
Диметилдиэтилсульфон 359
Диметилиодарсин 438
Диметилкарбонат 109, 116, 117
Диметилмышьяковая кислота 437
Диметилсульфат 424, 427, 534, 540
Диметилтрисульфид 262
Диметилхлорарсин 423, 436, 438
Диметоксидиэтилсульфид 359
Диметоксидиэтилсульфоксид 359
Динитрил аминоиминоянтарной кислоты 137
— аминомалоновой кислоты 137
— диаминомалеиновой кислоты 137
— дифенилмалеиновой кислоты см. дицианстильбен
— мезоксалевой кислоты 68
— нитрохлормалоновой кислоты 241
3,6-динитрофенарсазиновая кислота 503
Динитрофенол 252—253
Динитрохлорбензол 252
Диоксан 379
Диоксидипропилсульфид 304
ββ′-диоксидиэтилсульфид см. тиодигликоль
Диоксидиэтилсульфоксид 278
Диоксидиэтилсульфон 278
Диокситриэтилсульфоний бромид 357
— хлорид 357
Дипнон 197
Дипропиламинодиэтилсульфид 293
Диродандиэтилсульфид 290
Диссоциатор 87
Дисульфиды 242, 260, 261
Дитиан 288
— оксиэтилсульфоний хлорид 286
Дифенацилсульфид 77
Дифениламин 117, 511, 513, 514
Дифениларсин 411
Дифениларсинамид 474
Дифениларсиноксид 471
Дифениларсиноксихлорид 471, 493
Дифениларсиномуравьиная кислота 493
Дифениларсиносульфид 474
Дифениларсинтрихлорид 472
Дифениларсинформамид 493
Дифенилацетонитрилсульфид 218
Дифенилбромарсин 491
Дифенилгуанидин 171
1,3-дифенил-1,2-диазоциклобутен 181
Дифенилдиметиларсоний триодид 475
Дифениленарсинхлорид 515
Дифенилиодарсин 492
Дифенилкарбонат 61, 115
Дифенилметан 223
Дифенилмочевина 59, 103, 115, 118, 119
Дифенилмышьяковая кислота 472, 473, 490
Дифениловый эфир фенилмышьяковой кислоты 465
Дифенилроданарсин 492
Дифенилсульфон 263, 535
2,4-дифенилфуран 197
Дифенилхлорарсин 20
— анализ 495, 496
— производственный способ получения 487—491
— способы получения 475—477
— физиологическое действие 469, 470
— физические свойства 470—471
— химические свойства 471—474
Дифенилхлорарсиндибромид 472
Дифенилцианарсин
— анализ 495, 496
— получение 494
— физические свойства 492
— химические свойства 493
Дифенилэтоксиарсин 472
Дифенокс 517
ββ′-дифеноксидиэтилсульфид 288
Диформиат тиодигликоля 291
Дифосген
— гидролиз 100—102
— каталитический распад 108
— получение 98—100, 109—115
— таутомерия 108
— физиологическое действие 97
— физические свойства 97—98
— химические свойства 100—108
Дихлорамид п-толуолсульфокислоты см. дихлорамин Т
Дихлорамин Т 370
Дихлорарсантрен 516
Дихлорацетофенон 206
αβ-дихлорвинил-β-дихлорэтилсульфид 294
ββ′-дихлорвинилхлорарсин 445
— анализ 460
— получение 450—458
— физические свойства 445
— химические свойства 446—447
ββ′-дихлорвиниларсиноксид 446
ββ′-дихлорвиниларсинсульфид 446
Дихлорвинилмышьяковая кислота 446
Дихлорвиниловый эфир 215
ββ′-дихлорвинилцианарсин 458

...нордибутилсульфид 356
...нордивинилсульфид 303, 304
...нордивинилсульфоксид 304
...нордивинилсульфон 305
...нордиметилсульфид 302
...нордиметилсульфоксид 302
...нордиметилсульфон 302
...нординитрометан 254
...ихлордипропилсульфид 303
...ихлордипропилсульфид 303, 304
...ихлордиэтилсульфид 306
...орэтиловый эфир 345
...ихлордиэтилсульфид 300, 305
...ихлордиэтилсульфид 300
...ихлордиэтилсульфид 19
...аналоги и гомологи 299—307
...гидролиз 281—286
...дегазация 368—369
...история методов получения 270—271
...качественное и количественное определение 371—374
...получение по Левинштейну 330—340
— по Мейеру 343—368
— токсикологическое действие 254—256
— физические свойства 272—276
— химические свойства 277—299
— хранение 370—371
α′-дихлордиэтилсульфоксид 300
β′-дихлордиэтилсульфоксид 277, 289, 295
αα′-дихлордиэтилсульфон 300
ββ′-дихлордиэтилсульфон 278, 356
ββ′-дихлордиэтилсульфонийдихлорид 289, 356
Дихлорметиловый эфир 224
— — хлоругольной кислоты 100, 112 121
— дихлорстирол 182
Дихлортитандихлорсульфонат 561
Дихлорформоксим 69
Дихлорэтан 349
— способы получения 385
— физические свойства 387—388
— химические свойства 388—390
Дихлорэтиламин 383
Дихлорэтилкарбонат 63, 64
Дициан 169
ββ′-дициандиэтилсульфид 301
ββ′-дициандиэтилсульфон 302
Дицианметилсульфид 303
Дицианпиразин 137
Дицианстильбен 218, 235
Дицианфиразол 138
Диэтаноламин 345, 383
Диэтиламинодиэтилсульфид 291
Диэтиленгликоль 381
Диэтилентрисульфид 289
Диэтилкарбонат 171
Диэтилртуть 431, 476
Диэтилсульфат 540
Диэтилфеноксиарсин 472
Диэтоксидиэтилсульфид 359
Диэтоксиэтилсульфид 288

Железа пентакарбонил 74
Железный купорос см. железо сернокислое
Железо закисное 155
— мышьяковистое 403—404
— сернокислое 154
— хлорное 171, 191
Желтая кровяная соль 77, 153
Жидкость Кадэ 437—438

Изатиновая кислота 198
Известь хлорная 217, 245—248, 370
Изонитрилы 129
Ил циановый 154
Ильменит 562
Имидосульфамид 555
Индиго 211
Иодацетофенон 179, 207
Иодистоводородная кислота 171
Иодистый натрий 120
Иоднитрометан 253
Иодфосген 68
Иодхлорацетофенон 207
Иодциан 174
Иридий 162

Какодил 411
Какодила окись 436
Какодиловая кислота см. диметилмышьяковая кислота
Какодилооксихлорид 436
Какодил роданистый 439
— хлористый см. диметилхлорарсин
— цианистый 438
Калий едкий 171
— роданистый 171
— сернистый 171
— углекислый 86
— хлористый 171
— цианистый 118
Кальций углекислый 86
— хлористый 136, 249
— цианамид 159—161
— цианистый 160
Кальция гипохлорит 370
Каменный уголь 80
Камфора 557
Каолин 166
Карбид кальция 159
Керосин 320
Кетон Михлера 65, 106
Кизельгур 136
Кислота азотистая 240
Кислоты азульмовые 136
Кислота 2-амино-2-бромдифениларсиновая 506
— бензойная 181, 197, 199, 201, 222

— борная 132
— бромфенилмышьяковая 459
— гексабромтринитровалериановая 247
— дигидрофенарсазиновая 501
— диметилмышьяковая 437
— 3,6-динитрофенарсазиновая 503
— дифенилмышьяковая 472, 473, 490
— изатиновая 198
— иодистоводородная 171
— кремневая 565
— серная 76, 87, 135, 149, 150
— метакриловая 146
— молочная 148
— мышьяковая 397
— мышьяковистая 396—397
— ортомышьяковая 397
— ортоловянная 570
— ортотитановая 570
— ортофосфорная 527
— пикриновая 245, 246, 250—253
— пиромышьяковая 398
— пиромышьяковистая 398
— пиросерная 528
— пропионовая 147
— синильная 19, 73, 117, 121
— — взрывчатые свойства 138—140
— — производство 147
— — полимеризация и стабилизация 133—136
— — строение 128—132
— — физиологическое действие 122—123
— — физические свойства 123—128
— — флегматизация 140
— — химические свойства 132
— соляная 240, 271, 281
— стифниновая см. тринитрорезорцин 247
Кислоты сульфеновые 267
— сульфиновые 266—267
Кислота тиодипропионовая 301
— титановая 559
— титанохлористоводородная 561
— уксусная 135, 188, 199, 201, 557
— фенилглиоксилевая 500
— фенарсазиновая 502
— фенилмышьяковая 465, 488
— фенилмышьяковистая 464
— фенилуксусная 147, 233
— [illegible]лая 202
— [illegible]рноватистая [illegible]6, 346
— [illegible]ловянная 5[illegible]
— [illegible]льфоновая [illegible]6, 52[illegible]
— — ОВ 550—551
— — применение 540
— — способы получения 541—542
— — тара, аппаратура 551
— — термическое разложение 538—539
— — техническое получение 543—550
— — физические свойства 532—533
— — химические свойства 534—538
— хлоруксусная 211—213
— циановая 169
— щавелевая 76, 117, 135
— янтарная 147
Кислород 82, 162, 204
Кларк I см. дифенилхлорарсин
— II см. дифенилцианарсин
Кокс 80
Коксовый газ 154, 323
Колонна абсорбционная 94
— ректификационная для дифосгена 114
Кольцевой контактный аппарат для этилена 316
Конденсатор для фосфора 525
— для фосгена 94
Контактный аппарат для фосгена 89
Концентрация максимальная 20—24
— непереносимая 18
— смертельная 16
— частичная 43
Котел для арсенита натрия 426
Коэфициент диффузии 29
— смертельности 17
Крекинг-бензин 321
— газы 162, 320
Кремень 567
Кремневая кислота 565
Кремний четыреххлористый 210
— — получение 567
— — физические свойства 564
— — химические свойства 565—566
Кристаллвиолет 244
Кровяная соль желтая 76, [illegible]3
Ксилил бромистый 174
Ксилол 93, 94, 95
Куб перегонный для дифосгена 114
Купоросное масло см. серная кислота

Лазурь берлинская 154
Лакриматоры 174—253
Леллингит см. железо мышьяковистое
Лигроин 192
Луглас 145
Люизит 19
— анализ 460
— получение 450—458
— физиологическое действие 441
— физические свойства 442
— химические свойства 443—445
— см. также хлорвинилдихлорарсин, дихлорвинил-хлорарсин и трихлорвиниларсин

Магния окись 166
Марганец уксуснокислый 204
Марганца двуокись 204
—гидратокиси 204
— закись 199, 201, 202
Мартонит 174
Медь 135
— полухлористая 374
Меркаптали 269
Меркаптаны 257
Меркаптиды 258
Меркаптолы 269
Метаакриловаякислота 146
Метан 161—154
Метаол 13, 76, 99, 110
Метантрисульфокислоты натровая соль 241
Метаоловянная кислота 570
Метатитановая кислота 560
Метиламин 131, 133, 156, 242
Метиларсин 406
Метиларсиноксид 419
Метиларсинсульфид 419—420
Метиларсинтетрахлорид 421
п-метилацетофенон 192, 198
10-метил-5, 10-дигидрофенарсазин 423, 501
Метилдииодарсин 434
Метилдихлорарсин 418
— анализ 440
— способы получения 422—426
— схема получения 426—428
— физические свойства 418
— химические свойства 419—420
Метилдицианарсин 434
Метилкарбиламин 130
Метиленмеркаптан 269
Метилмышьяковая кислота 420—421
Метиловый эфир бромуксусной кислоты 136
— — карбаминовой кислоты 118
— — муравьиной кислоты 98—99
— — ортоугольной кислоты 241
— — фенилмышьяковой кислоты 466
— — хлоругольной кислоты 98, 99, 109—110, 116, 117, 136
— — цианугольной кислоты 117—118, 136
Метилоранж 120
Метилтиазан 292
Метилхлорформиат см. метиловый эфир хлоругольной кислоты
Метилциклопентанметиленарсин 422
п-метоксиацетофенон 192
Метокси β-оксидиэтилсульфид 358
Механизм реакции Барта 482—487
Милоновский оксихлорид серы 538
Миспикель см. арсенопирит
Молочная кислота 148
Молибдена карбид 166
Монометиловый эфир этиленгликоля 381
Монотиоэтиленгликоль 270
Монохлордиметилкарбонат 112
Монохлоргидрин этиленгликоль см. этиленхлоргидрин
Монохлорметиловый спирт 101
— эфир хлоругольной кислоты 100, 112, 121
Монохлорформоксим 69, 70
Моноэтаноламин 345, 383
Мочевина 58, 102
Мышьяк 391—392
— белый см. мышьяковистый ангидрид
— пятихлористый 392
— пятифтористый 392
— трехбромистый 392
— трехиодистый 392
— треххлористый 399—401, 440, 450, 511
Мышьяка сульфиды 402—403
Мышьяковая кислота 397
Мышьяковистая кислота 396—397
Мышьяковистый ангидрид 394—395, 513
Мышьяковистый водород 393
Мышьяковые гетероциклические соединения 417—418
Мышьяковый ангидрид 395—396

Натрия арсенит 424, 427, 431, 432
— бисульфат 99
— бисульфит 347
— гидросульфид 179
— гипохлорит 347
— сульфгидрат 362
— цианат 159
Натрий 158, 159
— ацетофенонтиосульфонокислый 179
— иодистый 120
— сернистый 122, 359, 362
— серноватистокислый 179
— уксуснокислый 209
— цианамид 158
— цианистый 118, 147, 148, 157, 230
Натровая соль хлорамида паратолуолсульфокислоты см. хлорамин Т
Нафтилметилкетон 192
Нафтил-α-хлорметилкетон 208
Нафтил-β-хлорметилкетон 208
Нефелино-апатитовая руда 522
Нефть 320
Никель 135
Нитрил-β-оксипропионовой кислоты 146
— фенилбромуксусной см. бромбензилцианид
— фенилуксусной см. бензил цианистый
Нитрилы 129
Нитробензол 192
О-нитро-о-бромфениларсиновая кислота 506
1, 3, 6-нитрозодиэтиламинофенол 118
Нитрозилхлорид 243
Нитрометандисульфокислоты натровая соль 241
6-нитрофенарсазиновая кислота 503
8-нитрофенарсазиновая кислота 503
3-нитрохлорацетофенон 207
4-нитрохлорацетофенон 207

Нитрохлороформ см. хлорпикрин

Окись алюминия 166, 314
— магния 166
— урана 166
— церия 166
— этилена 344, 346, 360
— — способы получения 376, 378
— — физические свойства 379
— — химические свойства 380—382
— углерода 70, 165, 166
— — получение концентрированной 81—84
— — — разбавленной 77—80
— — токсические свойства 74—75
— — физические свойства 71—72
— — химические свойства 72—74
— этилена 146, 344, 346, 360
— — способы получения 376—378
— — физические свойства 379
— — химические свойства 380—382
Оксидиметиланилин 137
Оксинитрилы 132, 380
Оксицианид ртути 140
Оксиэтилбензилсульфид 361
Оксиэтилвинилсульфид 288
Оксиэтилдихлорарсин 435
Оксиэтилмеркаптан 306, 344
β-β'-хлордиэтилсульфид 281
Олеум 56, 528, 531
Олово хлорное
— — общие сведения 568—569
— — получение 571—572
— — физические свойства 569—570
— — химические свойства 570—571
— четыреххлористое 135
Ортомышьяковистая кислота 397
Ортомышьяковая кислота 397
Ортооловянная кислота 570
Ортотитановая кислота 560
Ортофосфорная кислота 527

Палладия соли 73
Параоксибензальдегид 147
Параформальдегид 224
Парацианн 172
Пемза 166, 202
Пентакарбонил железа 74
Пентахлорэтан 295, 385
Перманганат 217
Печень серная 241
Пикрат ацетофенона 197
— кальция 248
— натрия 141, 249
Пикриновая кислота 245, 246, 250—253
Пиразин-2, 3-дикарбоновая кислота 138
Пиридин 182
Пирит 531
Пиромышьяковистая кислота 397
Пиромышьяковая кислота 397
Пиросерная кислота 528
Пиросульфурилхлорид 56, 327, 537
Платина 166, 531
Плексит 145
Плотность газовой волны 24—27
Полимеризация синильной кислоты см. синильная кислота
Полисульфиды 260
Поташ см. калий углекислый
Пропан 162
Пропилен 162
Пропиловый эфир ортоугольной кислоты 241
Пропилтиазан 292
N-пропионилдигидрофенарсазинхлорид 505
Пропионовая кислота 147
Пыль цинковая 133, 144

Разделитель водяного газа 86
Разлагатель 194
Реальгар 403—404
Реактив Гриньяра 372
— Дегре 372
Реактор для ацетофенона 193
— — дифосгена 110
— — иприта по Левинштейну 338
— — — по Мейеру 367
— — метилдихлорарсина 427
— — монохлористой серы 329
— — синильной кислоты 148
— — треххлористого мышьяка 361
— — хлористого бензила 229
— — цианистого бензила 232
Резервуар для растворения цианистого натра 148
Радий 162
Ротаметр 114
Ртуть гремучая 69
— окись 72
Рутил 562

Сальварсан 415
Свинец азотнокислый 222
— сурьмянистый 150
Сера II, 257, 276, 326, 328
— азотистая 327
— двухбромистая 327
— двухлористая 278, 330, 340
— монохлористая 271, 298, 331
— — получение 328
— — физические и химические свойства 325—327
— четыреххлористая 330
Серебро азотнокислое 141
— окись 72
— цианистое 130, 143
Серная кислота 76, 87, 135, 149, 150
— печень 241
Сернистый газ 135, 171, 326, 428
Сернокислый аммоний 154, 156, 157
Серный ангидрид 543
— — общие сведения 529—530
— — получение 531
— — химические свойства 530
— колчедан см. пирит
Сероводород 130, 135, 155, 171, 326, 360
Сероокись углерода 73
Сероуглерод 192
Силикагель 162, 163
Силикоимид 567
Синильная кислота 19, 73, 117, 121
— — взрывчатые свойства 138—140
— — производство 147
— — полимеризация и стабилизация 133—136
— — строение 128—132
— — физиологическое действие 122—123
— — физические свойства 123—128
— — флегматизация 140
— — химические свойства 132
Синтин 75
Синтол 75
Синфенилхлорметилкетоксим 181
Скорость испарения 30—36
Смеситель хлора и окиси углерода 90
Смолы акриловые 145
Соль желтая кровяная 76, 153
Соляная кислота 240, 271, 280
— монохлорметиловый 101
Стали цементация 145
Стифниновая кислота см. тринитрорезорцин
Сульфамид 555
Сульфамелид 555
Сульфат аммония см. аммоний сернокислый
Сульфеновые кислоты 267
Сульфгидрат натрия 362
Сульфиновые кислоты 266—267
Сульфокислоты 263—265
Сульфоксиды 262
Сульфомонопероксикислота 536
Сульфоны 263
Сульфурил пирохлористый см. пиросульфурилхлорид
— хлористый 56, 210, 224, 326, 534, 539
— — общие сведения 552
— — получение 556—558
— — физические свойства 553—554,
— — химические свойства 554—55
— — химические свойства 554—556
Суперпалит см. дифосген
Сюрпалит см. дифосген

Таутомерия синильной кислоты 129
Тетраалкилдиарсины 415
Тетрабромдифениламин 505
Тетранитридмоносилан 566
Тетракарбонил никеля 74
Тетратионат натрия 122
Тетрахлордиметилкарбонат 112
Тетрахлординитро этан 254
Тетрахлордиэтилсульфид 294
Тетрахлордиэтилсульфоксид 368
Тетрахлорэтан 94, 213, 295, 385
Тетраэтилмоносилан 566
Тетраэтиловый эфир ортокремневой кислоты 565
Тиазан 291
Тиоальдегиды 267—270
Тиоацетон 269
Тиодигликоль 270, 281
— способы получения 359—361
— схема получения 361—363
— физические и химические свойства 356—359
Тиодипропионовая кислота 301
Тиокаучук см. тиокол
Тиокетоны 267—270
Тиокол 389
Тиоксаноксид 356
Тиоксансульфон 365
Тионилхлорид 67, 214, 357
Тионил-α-хлорметилкетон 208
Тиоспирты см. меркаптаны
Тиосульфат натрия 122
Тиофенол 245
Тиоэфиры 259—260
Титан четыреххлористый 558
— получение 562
— применение 563
— физические свойства 559
— химические свойства 560
Титана карбид 166
Титановая кислота 559
Титановые белила 563
Титаномагнетит 562
Титанохлористоводородная кислота 5
Толуол 221, 224, 225, 228
Толуолсульфохлорид 541
Торий окись 166, 199, 202
Триалкиларсиноксиды 415
Трибензиламин 221
Трибензиларсин 224
Трибромвиниларсин 458
Трибромнитрометан 253
Тридигидрофенарсазинамин 500
Тридигидрофенарсазинхлорид 500
Триметиламин 133, 156
Триметиларсин 409
Триметиленхлоргидрин 303
Тринитрорезорцин 247
2, 4, 6-тринитрофенол см. пикриновая кислота
Триокситриэтилсульфонийбромид 358
Триокситриэтилсульфонийхлорид 357
Трисульфамид 555
Трисульфид 334
Трисульфоцеллюлоза 540
Тритиоацетон 269
Тритиоформальдегид 302
Трифениларсин 464, 468, 478
Трифенилбензол 197
Трифенилкарбинол 244
Трифенилметан 244

дилхлорметан 106
сген 112, 115
гидролиз 115
— физические свойства 115
— химические свойства 115—116
Трихлорацетофенон 206
Трихлорвиниларсин 448
— анализ 461
— получение 450—458
— физические свойства 448
— химические свойства 448—450
Трихлорвиниларсиндибромид 448
Трихлорвиниларсингидрооксинитрат 449
Трихлорвиниларсиноксид 449
Трихлорвиниларсин - п - толуолсульфонимин 450
Трихлорвинилметиларсоний иодистый 449
Трихлорвинил-β-хлорэтилсульфид 294
рдиэтилсульфид 294, 295, 298
рдиэтилсульфоксид 369
рметилкарбонат 116
рметиловый эфир хлоругольной
оты см. дифосген
нитрозометан 69
метан см. хлорпикрин
триэтиламин 383—384
этан 385
этилен 213, 215
Трихлорэтилсульфоний хлорид 357
Триэтаноламин 345, 383
Триэтиленгликоль 381

Углекислая щелочь 119
Углекислота 86, 137, 240
Углекислый барий 200
Углерода окись 70, 165, 166
Уголь активированный 55, 88, 557
— бардяной 159
Уксусная кислота 135, 188, 199, 201, 212, 557
Уксусный альдегид 312
— ангидрид 107, 188, 189, 211
— — получение 209—211, 557
— — применение 208
— — свойства 209
Урана окись 166
Уротропин 61, 104

Фактор контактирования 89
Фенарсазиновая кислота 502
Фенацилмеркаптан 179
Фенацилпиридиниумхлорид 182
Фенацилроданид 179
Фенацилхлорид см. хлорацетофенон
Фениларсин 410
Фениларсинимид 466
Фениларсиноксид 463
Фениларсиноксибромид 464
Фениларсиноксихлорид 464
Фениларсинсульфид 467
Фениларсинтетрахлорид 465
Фенилацетонитрил см. бензил цианистый
Фенилацетонитрилмеркаптан 218
Фенилацетонитрилроданид 218
Фенилбромацетилимидбромид 234—235
Фенилгидразин 468
Фенилглиоксаль 182
Фенилглиоксилевая кислота 197
Фенилдиазогидрат 182
Фенилдибромарсин 491
Фенилдигидрофенарсазин 501
Фенилдииодарсин 491
Фенилдифторарсин 491
Фенилдихлорарсин 463
— способы получения 467—469
— физические свойства 463
— химические свойства 463—467
Фенилдихлорвиниларсин 459
Фенилдицианарсин 491
Фенилизоцианат 59—60, 103
Фенилметилкарбинол 204—205
Фенилметилкетон см. хлорацетофенон
Фенилмышьяковая кислота 465, 488
Фенилмышьяковистая кислота 464
4-фенил-1-тиазан 292
Фенилтолилметан 221
Фенилуксусная кислота 147, 233
Фенилфенацилсульфид 180
Фенилхлорвинилдихлорарсин 459
Фенилхлорпропилкетон 207
Фенилхлорэтилкетон 207
α-фенилцинхониновая кислота см. атофан
Феноксиарсинхлорид 516
Фенол 251
Фенолальдегиды 147
Фенолсульфокислоты 251
Фенолфталеин 119
Фенолфталин 142
Фентиоарсинхлорид 516
Ферросилиций 567
Ферроцианиды 147, 148, 154
«Флегматизация» синильной кислоты см. синильная кислота
Формалин 101, 112, 198, 224
Формамид 167
Фосген 19, 50, 542
— воздействие 51
— гидролиз 58
— конденсация 91—95
— получение 87—91
— применение 51, 210
— реакции получения 54—57
— смертельная концентрация 51
— физические свойства 52—54
— химические свойства 57—67, 243
Фосгеноксим см. дихлорформоксим
Фосфат кальция 520
Фосфин 520
Фосфор 517—518
— конденсация 525
— получение 520—524
— применение 526
— физические и химические свойства 518—520
— белый см. фосфор
— желтый см. фосфор
— красный 527
— пятихлористый 182, 541
— треххлористый 214, 271
Фосфора хлорокись 214
Фосфориты 518, 521
Фосфорный ангидрид 520
Фталевая кислота 202
Фталевый ангидрид 202
Фторапатит 518
Фторацетофенон 207
Фторфосген 67
Фторцион 174
Фумигация 143, 144
Фунгисид 144
Фурил-α-хлорметилкетон 208

Хлор 7, 11, 87, 90, 113, 212, 213, 224, 228, 249, 328, 571, 572
Хлора гидрат 172
Хлорамин Т 369
Хлорангидрид карбаминовой кислоты 59
— уксусной кислоты 185, 187, 188
— фениламиноугольной кислоты 103
— цианмуравьиной кислоты 68
— циановой кислоты см. хлорциан
— циануровой кислоты см. цианурхлорид
Хлорапатит 518
Хлорацетилхлорид 182, 193, 214—215
Хлорацетон 174
Хлорацетофенон 20, 175
— получение 182—205
— применение 176
— физиологическое действие 175
— физические свойства 176—177
— химические свойства 177—182
Хлорбензилхлорид 224
Хлорбензол 192
Хлорбромангидрид-хлорбромфосген 67
β-хлорвиниларсиноксид 443
β-хлорвиниларсинсульфид 443
β-хлорвинилдибромарсин 458
β-хлорвинилдииодарсин 458
β-хлорвинилдихлорарсин 442—445
Хлорвинилметиларсин 447
Хлорвинилмышьяковая кислота 444
Хлорвинилнафтиларсин 448
Хлорвинилэтиларсин 448
Хлоргидрат аминоацетофенона 182
— фенарсазиновой кислоты 502
10 хлор 5-10 дигидрофенарсазин 496
— способы получения 510—513
— строение 506—510
— токсикологическое действие 497
— физические свойства 497
— химические свойства 498—505
Хлоримид муравьиной кислоты 147
Хлорирование 113
Хлористый алюминий 184, 188, 191, 193, 440, 450
— аммоний 58, 102, 170, 171
— винил 389
— водород 111, 114, 120, 193, 225, 229, 365, 428, 542
Хлорметилантрахинон 556
Хлорноватистая кислота 226, 346
Хлороловянная кислота 571
Хлорокись фосфора 214
Хлороформ 55, 77, 129
Хлорпикрин 19, 136, 174
— определение 244—245
— получение 245—253
— физические свойства 237—239
— характеристика как БХВ 236—237
— химические свойства 240—244
Хлорстирилдихлорарсин 459
Хлорсульфоновая кислота 56, 529
— — ОСТ 550—551
— — применение 540
— — способы получения 541—542
— — тара, аппаратура 551
— — термическое разложение 538—539
— — техническое получение 543—550
— — физические свойства 532—533
— — химические свойства 534—538
Хлоругольной кислоты фениловый эфир 61
Хлоруксусная кислота 211—213
4-хлор-ω -хлорацетофенон 207
Хлорциан 19, 69, 135, 167
— получение 171—172
— применение 171
— физические свойства 167—168
— химические свойства 169—171
Хлорэтансульфоновая кислота 278
Хлорэтиламин 380
Хлорэтилбромэтилсульфид 301
Хлорэтилвинилсульфид 288
Хлорэтилиодэтилсульфид 301
Хлорэтилмеркаптан 306
Хлорэтиловый эфир хлоругольной кислоты 63, 64
Хлорэтилхлорвинилсульфид 296
Хлорэтилхлорсульфид 333

Царская водка 246
Целлосольва 382
Цементация стали 145
Церия окись 166
Цианамелид 60
Цианамид 170
Цианат натрия 159
Цианбензилроданид см. фенилацетонитрилроданид

Циангидрин ацетона 146
Цианидный метод 144
Цианистый аммоний 134
— водород см. синильная кислота
Циановая кислота 169
Цианплав 161
Цианурбромид 174
Цианурхлорид 169
Циануровая кислота 59, 169
Цианхлорформоксим 69
Циклогексен 187
«Циклон» 136
Циклопентаметиленхлорвиниларсин 445
Циклопентаметиленэтиларсин 431
Цинк сернокислый 172
— хлористый 214, 224
Цинка окись 76
Цинковая пыль 133, 144
Циркония окись 166

Чаша-дестиллер для отгонки хлорсульфоновой кислоты 546
Четыреххлористое олово 135
Четыреххлористый углерод 56

Щавелевая кислота 76, 117, 135

Экспозиция 17
Электропечь 521, 523
Эпихлоргидрин 137
Этан 162
Этаноланилин 345
Этиларсиноксид 430, 431
Этиларсинсульфид 430
Этилбензол 203—205
Этил бромистый 431
Этилдибромарсин 435
10 этил 5 : 10 дигидрофенарсазин 432, 501
Этилдииодарсин 435
Этилдипропиларсин 431
Этилдихлорарсин 429
— анализ 439—440
— действие 429
— способы получения 431—432
— схема получения 432—433
— физические свойства 429
— химические свойства 430
Этилен 11, 147, 162, 203, 271, 331, 346, 557
— получение 311—324
— физические свойства 308
— химические свойства 309
Этилена окись 344, 346, 360
— — способы получения 376—378
— — физические свойства 379
— — химические свойства 380—382
Этиленбисдициансульфид 289
Этиленбисхлорэтилсульфид 289
Этиленбромгидрин 310
Этилен бромистый 309
Этиленгликоль 310
Этилендиамин 389
Этиленхлоргидрин 146, 270, 310, 359, 380
— способы получения 346—351
— технология получения 351—355
— физические и химические свойства 343—345
Этилен хлористый 309, 370
Этилидендиацетат 211
Этилизобутиларсин 431
Этиловый спирт 310, 311—319
— эфир иодуксусной кислоты 174
— — карбаминовой кислоты 171
— — ортоугольной кислоты 241
— — фенилмышьяковой кислоты 466
— — фенилуксусной кислоты 234
— — хлорсульфоновой кислоты 534
Этилтиазан 292
Этил хлористый 171, 203, 431, 433—434
β-этокси-β-оксидиэтилсульфид 288
Эфиры арилфенациловые 179
— басетовы 240
— хлоругольной кислоты 62
Эфир бензилизоамиловой уксусной кислоты 223
— бензиловый бензойной кислоты 223
— дифениловый фенилмышьяковой кислоты 465
— метиловый бромуксусной кислоты 136
— — карбаминовой кислоты 118
— — муравьиной кислоты 98—99
— — ортоугольной кислоты 241
— — фенилмышьяковой кислоты 466
— — хлоругольной кислоты 98, 99, 109—110, 116, 117, 136
— — цианугольной кислоты 117—118, 136
— монометиловый этиленгликоля 381
— монохлорметиловый хлоругольной кислоты 100, 112, 121
— пропиловый ортоугольной кислоты 241
— тетраэтиловый ортокремневой кислоты 565
— трихлорметиловый хлоругольной кислоты см. дифосген
— фениловый хлоругольной кислоты 61
— хлорэтиловый хлоругольной кислоты 63, 64

Янтарная кислота 147

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов 3
Глава 1. Введение 5
1. Современная химическая промышленность капиталистических стран — мощная база химического оружия 8
2. Сырьевые ресурсы производства отравленных веществ 11
Глава 2. Боевые химические вещества (БХВ) и физико-химические основы их применения 13
1. Боевые отравляющие вещества и требования, предъявляемые к ним . . . 14
2. Токсическая характеристика БХВ 16
3. Основные группировки БОВ (классификация) 19
4. Поведение нестойких ОВ в атмосфере 20
5. Плотность газовой волны 24
6. Поведение стойких ОВ на местности 27
7. Сохранение жидкого состояния БХВ ниже точки плавления 38
8. Применение ОВ в форме ядовитых дымов 40
9. Маскирующее дымообразование 47
Глава 3. Фосген и дифосген 50
1. Физические свойства фосгена 52
2. Общие реакции получения фосгена 54
3. Химические свойства фосгена 57
4. Аналоги фосгена 67
5. Технические способы получения фосгена 70
Окись углерода 70
Технологическая схема получения фосгена 87
6. Дифосген 96
7. Физические свойства дифосгена 97
8. Получение дифосгена 98
9. Химические свойства дифосгена и хлорированных эфиров хлоругольной кислоты 100
10. Технологическая схема получения дифосгена 109
11. Трифосген 115
12. Метиловый эфир цианугольной кислоты 117
13. Качественное и количественное определение фосгена и дифосгена . . . 118
Глава 4. Синильная кислота и галоидцианы 121
1. Синильная кислота 121
2. Физические свойства синильной кислоты 123
3. Строение синильной кислоты и ее химические свойства 128
4. Полимеризация синильной кислоты и ее стабилизация 133
5. Продукты полимеризации синильной кислоты 136
6. Взрывчатые свойства синильной кислоты 138
7. Качественное и количественное определение синильной кислоты 141
8. Применение синильной кислоты и цианидов в народном хозяйстве 143
9. Производство синильной кислоты 147
10. Получение цианидов и синильной кислоты 152
А. Методы получения цианидов 153
Б. Синтетические методы получения цианидов 158
В. Контактно-каталитические методы синтеза синильной кислоты 161

Галоидцианы . . . 167
Глава 5. **Группа лакриматоров** . . . 174
1. Общая характеристика . . . 174
2. Хлорацетофенон . . . 175
3. Способы получения хлорацетофенона . . . 182
4. Схема производства хлорацетофенона по реакции с хлорацетилхлоридом . . . 193
5. Ацетофенон, его свойства и методы получения . . . 195
6. Гомологи и аналоги хлорацетофенона . . . 206
7. Исходные материалы для получения хлорацетофенона и ацетофенона . 208
8. Бромбензилцианид . . . 216
9. Хлористый бензил . . . 219
10. Цианистый бензил . . . 230
11. Бромирование цианистого бензила . . . 234
12. Хлорпикрин . . . 236
13. Гомологи и аналоги хлорпикрина . . . 253
Глава 6. **Дихлордиэтилсульфид (иприт)** . . . 254
1. Общий обзор сернистых органических соединений . . . 257
2. Историческое развитие методов получения иприта . . . 270
3. Физические свойства иприта . . . 272
4. Химические свойства иприта . . . 277
5. Аналоги и гомологи иприта . . . 299
6. Исходные продукты для получения иприта по Левинштейну . . . 307
Этилен . . . 308
Хлориды серы . . . 324
7. Производство иприта по Левинштейну . . . 330
8. Получение иприта по методу В. Мейера . . . 343
9. Дегазация иприта . . . 368
10. Хранение иприта . . . 370
11. Качественное и количественное определение иприта . . . 371
12. Окись этилена и дихлорэтан . . . 375
Глава 7. **Группа мышьяк содержащих БХВ** . . . 390
1. Неорганические соединения мышьяка . . . 391
2. Органические соединения мышьяка . . . 407
3. Метилдихлорарсин . . . 418
4. Способы получения метилдихлорарсина . . . 422
5. Производственная схема получения метилдихлорарсина . . . 426
6. Этилдихлорарсин . . . 429
7. Способы получения этилдихлорарсина . . . 431
8. Производственная схема получения этилдихлорарсина . . . 432
9. Гомологи и аналоги жирных галоидарсинов . . . 434
10. Качественное и количественное определение метил- и этилдихлорарсина 439
11. Люизит . . . 440
12. Получение люизита . . . 450
13. Аналоги и гомологи люизита . . . 458
14. Качественное и количественное определение люизита . . . 460
15. Фенилдихлорарсин . . . 463
16. Дифенилхлорарсин . . . 469
Способы получения дифенилхлорарсина . . . 475
Производственный способ получения дифенилхлорарсина . . . 478
17. Технологическая схема производства дифенилхлорарсина . . . 487
18. Аналоги и гомологи ароматических галоидарсинов . . . 491
19. Дифенилцианарсин . . . 492
20. Количественное определение галоидарсинов . . . 495
21. Адамсит (10-хлор-5-10-дигидрофенарсазин) . . . 496
22. Способы получения адамсита . . . 510
23. Аналоги дигидрофенарсазинхлорида . . . 514
Глава 8. **Дымообразующие вещества** . . . 517
1. Фосфор . . . 517
2. Дымообразующие вещества на основе серного ангидрида . . . 527
Серный ангидрид . . . 530
Хлорсульфоновая кислота . . . 532
Области применения хлорсульфоновой кислоты . . . 540
Способы получения хлорсульфоновой кислоты . . . 541
Техническое получение хлорсульфоновой кислоты . . . 543
3. Хлористый сульфурил . . . 552
4. Четыреххлористый титан . . . 558
5. Четыреххлористый кремний . . . 564
6. Хлорное олово . . . 568